Über den

Aldehyd der Adipinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Freiherrn von Liebig

aus Dinkelsbühl (Mittelfranken).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1899.

Über den

Aldehyd der Adipinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Freiherrn von Liebig

aus Dinkelsbühl (Mittelfranken).

ACAD.
LEGD.BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1899.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimrats Dr. Adolf Ritter von Baeyer ausgeführt.

Inhalt.

Seite

Einleitung: Über Wirkungsweisen von Oxydationsmitteln 9

Theoretischer Teil:

I. Allgemeiner Teil:

Über den Mechanismus der Oxydation der α-Oxysäuren . . . 47

II. Specieller Teil:

Über den Aldehyd der Adipinsäure und des Cyclopentens . . 65

Versuche in der Zuckergruppe 72

Experimenteller Teil:

Dibromkorksäure 74

Dioxykorksäure 74

Cyclopentenaldehyd 75

Cyclopentencarbonsäure 77

Versuche in der Zuckergruppe 78

Isobutyraldehyd aus α-Oxyisovaleriansäure 79

Einleitung.

Über Wirkungsweisen von Oxydationsmitteln.

Baeyer erhielt aus Oxypinsäure durch Behandeln mit Bleisuperoxyd den Aldehyd der Norpinsäure. Einige nachfolgende Versuche ergaben, dass Bleisuperoxyd ein besonders geeignetes Mittel ist, um α-Oxysäuren in den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyd überzuführen. Damit ist an einem lange bekannten Oxydationsmittel eine neue allgemeine Wirkungsweise entdeckt. Im Anschluss daran dürfte es vielleicht von Interesse sein, einen kurzen Überblick über allgemeine Wirkungsweisen der gebräuchlichen Oxydationsmittel zu geben. Ganz bestimmte Regeln lassen sich allerdings schwer aufstellen. Einerseits wirkt oft ein und dasselbe Oxydationsmittel sehr verschieden, selbst bei Substanzen der gleichen Körperklasse; andererseits fehlt es an systematisch vergleichenden Versuchen in dieser Richtung. Einige allgemeine Gesichtspunkte lassen sich indessen immerhin herausheben.

Oxydationsmittel nennen wir Substanzen, die entweder eine Anlagerung von Sauerstoff, eine Entziehung von Wasserstoff oder Ersatz des Wasserstoffs durch Sauerstoff bewirken.

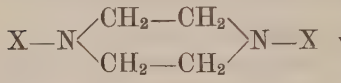
Chromsäure.

Ein Oxydationsmittel von allgemeinster Brauchbarkeit ist die Chromsäure in ihren verschiedenen Anwendungsformen. So wird sie gewöhnlich genommen, wenn es sich um die Oxydation eines primären einfachen Alkohols zum Aldehyd oder eines sekundären einfachen Alkohols zu einem Keton handelt. Äthylalkohol z. B. gibt Acet-

aldehyd,[1]) Isobutylalkohol z. B. gibt Isobutyraldehyd,[2]) Allylalkohol Akroleïn[3]) u. s. w.; Diäthylcarbinol wird zu Diäthylketon,[4]) Methyläthylkarbinol zu Methyläthylketon,[5]) Diphenylcarbinol zu Benzophenon[6]) oxydiert. Hexahydrophenol gibt Ketohexamethylen,[7]) Menthol gibt Menthon,[8]) Tropin Tropinon.[9])

Tropin. Tropinon.

Der letzte Fall ist besonders interessant, weil er zeigt, wie Chromsäure gerade den hydroxylierten Kohlenstoff als Angriffspunkt nimmt, während Kaliumpermanganat[10]) denselben intakt lässt, dagegen die Methylgruppe vom Stickstoff absprengt. Aromatische Piperacine



werden jedoch durch Chromsäure so zersetzt, dass X durch Wasserstoff substituiert wird.[11])

$$X = C_6H_5 \text{ etc.}$$
$$C_6H_4SO_3H$$
$$C_6H_4OH$$
$$C_6H_4NH_2$$

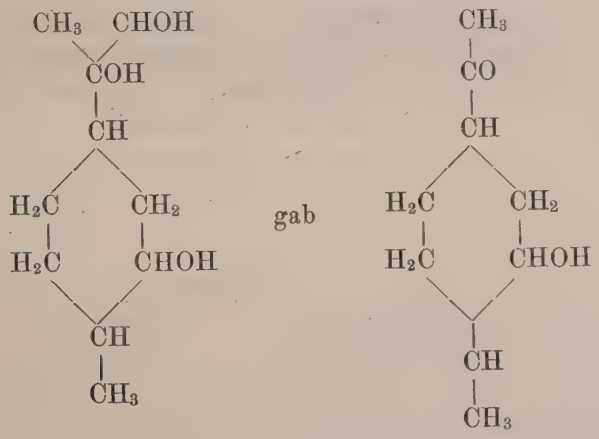
Tertiäre Alkohole zerfallen bei der Oxydation mit Chromsäure ohne Regelmässigkeit.

---

1) Liebig, A. 14, 133. Städeler, J. 1859, 329.
2) Lipp, A. 205, 1.
3) Cahours, Hofmann, A. 102, 291.
4) A. 179, Wagner, Saytzeff.
5) Kanonikoff, Saytzeff, A. 175, 377.
6) Linnemann, A. 133, 11.
7) Baeyer, A. 278, 100.
8) Bechmann, A. 250, 322.
9) Willstätter, B. 29, 393.
10) Merling, A. 216, 340.
11) Fabrik Schering, B. 27, R. 96, D. R. P. 17576.

Auch zur Weiteroxydation der Alkohole und Aldehyde wird in der Mehrzahl der Fälle Chromsäure verwendet, z. B. wird Propionsäure aus Propylalkohol,[1]) Isobuttersäure aus Isobutylalkohol[2]) auf diese Weise gewonnen. Die Oxydation der Ketone, die dabei natürlich zerlegt werden, ist für die Konstitutionsbestimmung, namentlich bei Isomeren, von grosser Wichtigkeit; die dabei beobachteten Regelmässigkeiten[3]) scheinen jedoch nicht von der Natur des Oxydationsmittels abzuhängen.[4])

Bisher war nur von der Oxydation einzelstehender Hydroxylgruppen die Rede. Befinden sich Hydroxyle an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, so tritt bei der Oxydation mit Chromsäure Spaltung ein. Ist die eine Hydroxlgruppe endständig, so wird dieselbe als Kohlensäure abgetrennt. Gewöhnliches Propylenglykol z. B. gibt Essigsäure,[5]) Isopropyläthylenglykol Isobuttersäure,[6]) Phenyläthylenglykol Benzaldehyd[7]) u. a. Tiemann[8]) benutzte diese Reaktion zum Abbau des Dihydrocarveols und Limonens. Das aus Dihydrocarveol dargestellte Trioxyhexahydrocymol



1) Pierre, Puchot, A. ch. [4] 28, 75.

2) P. P. A. ch. 28, 1366.

3) Popoff, A. 161, 235; A. 186, 257. Ch. Wagner, B. 15, 1194; B. 17, R. 315; B. 18, 2266; R. 178; B. 25; R. 221.

4) Ch. Wagner, J. pr. Ch. 44, 257.

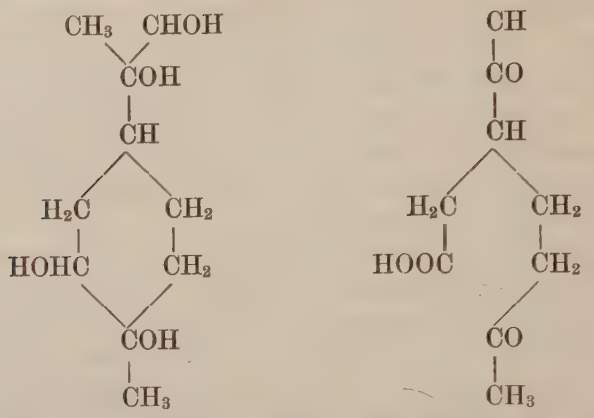
5) Flawitzky, B. 11, 1256.

6) Flawitzky, B. 10, 230.

7) Zincke, A. 216, 239.

8) Tiemann, B. 28, 2147.

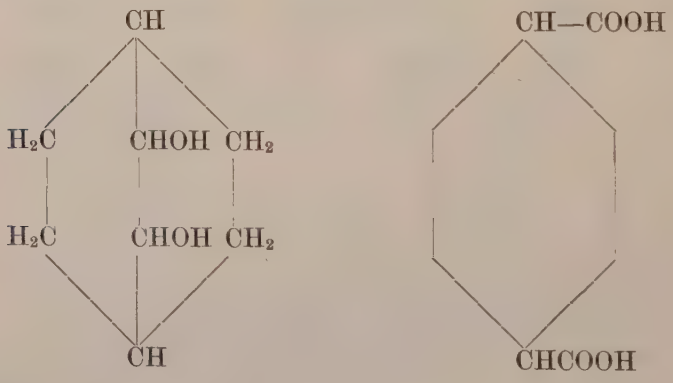
Limonetrit in derselben Weise eine Diketonsäure



Letztere Reaktion bietet zugleich ein Beispiel für die Spaltung zweier benachbarter mittelständiger Hydroxylgruppen durch Chromsäure. In ähnlicher Weise zerfällt Trimethyläthylenglykol [1]) in Aceton und Essigsäure, Pinakon zu Aceton [2]), Hydrobenzoïn zu Benzaldehyd [3])

$$(CH_3)_2C(OH)CHOHCH_3 = (CH_3)_2CO + CH_3COOH$$
$$(CH_3)_2COH{-}{-}COH(CH_3)_2 \longrightarrow 2\,(CH_3)_2CO$$
$$C_6H_5{-}CHOH{-}CHOH{-}C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5COH.$$

Willstätter erhielt aus Dihydroxytropidin Tropinsäure [4])



1) Flawitzky, B. 10, 2240.
2) Linnemann, A. Spl. 3, 374.
3) Zincke, A. 198, 121.
4) Willstätter, B. 28, 2278.

Verbindungen mit mehr als zwei benachbarten Hydroxylgruppen werden verbrannt, z. B. Erythrit zu CO_2 und Ameisensäure.

Der oben behandelten Spaltung eines endständigen Carbinols entspricht die Abspaltung von Carboxyl in α-Oxysäuren. Die Hydroxylgruppe wird zunächst in eine Aldehyd-, dann in eine Carboxylgruppe verwandelt.[1]) Milchsäure gibt CO_2 und Essigsäure[2]); α-Oxybuttersäure gibt CO_2, Propylaldehyd und Propionsäure[3]), Isopropyloxyessigsäure Isobutyraldehyd und Isobuttersäure[3]); Oxyheptylsäure einen Aldehyd, CO_2 und Capronsäure.[3]) Die Oxydation mit Chromsäure verläuft überhaupt gerne in der Weise, dass einbasische Säuren gebildet werden; während z. B. bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure hauptsächlich Dicarbonsäuren entstehen, liefert die Oxydation mit Chromsäure hauptsächlich Homologe der einbasischen Fettsäuren. Die Kohlenhydrate, welche mit Salpetersäure Oxalsäure erzeugen, geben mit Chromsäure vorzugsweise Ameisensäure.

Da die Methylgruppe gegen Chromsäure sehr unempfindlich ist, so erscheint auch Essigsäure sehr häufig als letztes Reaktionsprodukt. So geben Äthylalkohol[4]), dessen Homologe, namentlich die sekundären und tertiären[5]) Alkohole, Aceton[6]) und andere die CH_3-Gruppe enthaltenden Ketone[7]), Isobuttersäure[8]), Valeriansäure[9]), Crotonsäure[10]), und die höheren Glieder dieser Reihe, Allylcyanür[11]), Senföl[12]), die Eiweisskörper Fibrin, Caësin, Albumin[13]), Kleber[14]), Leim[13]) und andere bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure. Da mit Ausnahme einiger ungesättigter Verbindungen [wie Acethylen[15]), Acethylen[16]), Diallyl] Körper, denen die CH_3-Gruppe fehlt [wie Weinsäure, Äpfel-

---

1) Ley, 13, 7, 732; 10, 230.
2) Dossios, Z. 1866, 451, Chapmann, Smith, Z. 1867, 477.
3) Ley, B. 10, 231.
4) Liebig, A. 14, 166.
5) Butlerow, Z. 1871, 481; J. 1871, 314.
6) Dumas, A. 35, 166.
7) Popoff, A. 162, 151.
8) Erlenmeyer, B. 1870, 898.
9) Pedler, A. 147, 243.
10) Kekülé, A. 162, 317.
11) Kekülé u. Rinne, B. 1873, 386.
12) Hlasiwetz, A. 71, 23.
13) Guckelberger, A. 64, 62.
14) Keller, A. 72, 24.
15) Berthelot, A. 150, 373; Zeidler, A. 197, 246.
16) Berthelot, C. 70, 256 A. Spl. 8, 44.

säure, viele Kohlenhydrate, Allylverbindungen [1])] keine Essigsäure liefern, ist das Auftreten derselben ein Beweis für das Vorhandensein einer Methylgruppe in der ursprünglichen Verbindung. Ungesättigte Verbindungen werden an der Stelle der doppelten Bindung meist unter Bildung der entsprechenden Säuren gesprengt. Dimethylallylcarbinol z. B. gibt Kohlensäure und β-Oxyisovaleriansäure.

$$(CH_3)_2COHCH_2CH:CH_2 \rightarrow (CH_3)_2COHCH_2COOH + CO_2.$$

Hier unterliegt also die Doppelbindung eher der Oxydation als das tertiäre Hydroxyl.

Bei Ketonspaltungen wird die Methylgruppe oft verbrannt, Aceton z. B. gibt Kohlensäure und Essigsäure [2]). Pinakolin gibt Trimethylessigsäure und Ameisensäure.[3]) In der Mehrzahl der Fälle bleibt jedoch auch hier die CH_3-Gruppe erhalten. Methylpropylketon z. B. liefert zum grössten Teil Essigsäure und Propionsäure[4]), Methyläthylaceton zerfällt in Methyläthylketon und Essigsäure; Äthylpropylketon, Äthylhexylketon und andere zerfallen in ähnlicher Weise.[5])

Ferner wird die CH_3-Gruppe angegriffen, wenn sie die Seitenkette eines Benzolrings bildet. Toluol z. B. gibt Benzoësäure; m- und p-Xylol Iso- und Terephtalsäure; o-Xylol wird, wie fast alle Orthoverbindungen, vollständig verbrannt. Mesitylen wird zu CO_2 und Essigsäure[6]) oxydiert; ebenso Durol.[7]) Offenbar wird hier ein Teil der Methylgruppe unberührt gelassen. Von längeren Seitenketten bleibt bei der Oxydation mit Chromsäure nur ein Kohlenstoffatom als Carboxyl zurück. Es scheint demnach immer zunächst das direkt am Ring sitzende Kohlenstoffatom den Angriffspunkt zu bilden. In der That kann z. B. Äthylbenzol zuerst in Acetophenon, dann in Benzoësäure übergeführt werden.[8]) Aus Propylbenzol müsste Benzoësäure und Essigsäure entstehen. Leider ist aber bei den betreffen-

---

1) Kehülé u. Rinne, B. 1873, 386.
2) Dumas, A. 35, 460; Hercz, A. 186, 259.
3) Friedel, Silva, B. 6, 146; 6, 826.
4) Hercz, A. 186, 259.
5) Wagner, J. pr. Ch. 44, 257.
6) Fittig, A. 141, 142.
7) Giessmann, A. 216, 204.
8) Friedel, Balsohn, Bl. 32, 614.

den Versuchen nicht angegeben, ob aliphatische Oxydationsprodukte gefunden, beziehungsweise gesucht wurden. Vielleicht könnte man das Verhalten der Benzylketone als Beweis heranziehen, bei denen das Benzyl oxydirt wird, der aliphatische Rest ganz bleibt, z. B.

$C_6H_5CH_2—COCH_2CH_3$ gibt $C_6H_5COOH + CH_3CH_2COOH$.[1])

Wenn das Kohlenstoffatom, mit dem eine am Ring befindliche Methylengruppe auf der Seite verbunden ist, einem schwer oxydierbaren Körper angehört, so wird das Methylen zum Carbonyl oxydiert. Diphenylmethan z. B. gibt Benzophenon,[2]) Benzyltoluol gibt Benzoylbenzoësäure[3]) u. s. w.

Geschützt werden die Seitenketten gegen Chromsäure, überhaupt gegen saure Oxydationsmittel durch negative Atome oder Atomgruppen (NO_2, Cl, Br, SO_3H), die sich in Orthostellung befinden.[4]) Orthotoluolsulfosäure widersteht der Einwirkung von Chromsäuren, während Paratoluolsulfosäure leicht in die entsprechende Benzoësäure übergeführt wird.[5]) Kohlenstoffatome des Ringes selbst unterliegen der Oxydation, wenn man Chromsäure auf primäre Monamine oder auf Paradiderivate (Paradiamine, Paradihydroxylderivate, Paraamidosulfosäure, -Phenolsulfosäure, -Amidophenole) einwirken lässt. Es entstehen Chinone, z. B. Benzochinon aus Anilin,[6]) Nitrochinon aus Nitroamidophenol,[7]) Naphtochinon aus Diamido- oder Dioxynaphtalin[8]) oder 1,4-Amidonaphtol-[9]) oder α-Naphtylamin.[10]) Auch Naphtalin gibt Naphtochinon;[11]) ebenso Anthracen Anthrachinon.[12]) Hierbei können parastehende Methylgruppen eliminiert werden, z. B. entsteht aus Mesidin Metaxylochinon, aus Pseudocumidin p-Xylochinon.[13]) Bei den mehrkernigen Verbindungen sind auch Orthochinone in freiem Zu-

---

1) Popoff, B. 5, 501.
2) Zincke, A. 159, 377.
3) Rotering, J. 1875, 599; Senf, A. 220, 236.
4) J. Remsen, B. 10, 1200; 11, 2091; R. Meyer, A. 220, 16.
5) J. Remsen, B. 11, 2091.
6) Nietzki, B. 10, 1934; B. 19, 1467; A. 215, 125; Schniter, B. 20, 2282.
7) Friedländer, B. 28, 1387.
8) Liebermann, A. 183, 242.
9) Zincke, Wiegand, A. 286, 70.
10) Monnet, Reverdin, Noelting B. 12, 2306.
11) Plimpton, Soc. 37, 643.
12) Gräbe, Liebermann, A. Spl. 7, 285.
13) Noelting, Baumann 13, 18, 1150.

stande bekannt; z. B. β-Naphtochinon aus 1,2-Amidonaphtol,[1]) Phenanthrenchinon aus Phenanthren.[2])

Salpetersäure.

Während die Chromsäure bei Homologen des Benzols stets alle Seitenketten gleichzeitig in Carboxyl verwandelt, werden durch Salpetersäure von zwei Seitenketten immer nur eine von mehreren, höchstens zwei zu Carboxyl oxydiert. So liefern o- und p-Xylol die entsprechenden Toluylsäuren; p-Diäthylbenzol gibt p-Äthylbenzoësäure;[3]) Mesitylen eine Dimethylbenzoësäure und eine Methyldicarbonsäure,[4]) Hexamethylbenzol eine Prehnitoldicarbonsäure.[5]) Bei verschiedener Grösse der Seitenketten erstreckt sich die Oxydation meistens zunächst auf die längere, selten auf die kürzere; aus m- und p-Cymol erhält man die entsprechenden Toluylsäuren,[6]) aus p-Butyltoluol p-Toluylsäure;[7]) p-Äthylpropylbenzol liefert sowohl Äthyl- als Propylbenzoësäure;[8]) m- und p-Isobutylbenzol dagegen nur die entsprechenden Isobutylbenzoësäuren.[9]) Die Salpetersäure wirkt also schwächer wie die Chromsäure.

Charakteristisch für die Wirkungsweise der Salpetersäure ist ihr schrittweises Vorgehen. Unter den Oxydationsprodukten des Äthylalkohols z. B. finden sich Aldehyd, Glyoxal, Essigsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Ameisensäure.[10]) Bei der Oxydation des Glykols ist das Auftreten von Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure beobachtet worden.[11]) Aus Glycerin entstehen Glycerose,[12]) Glycerinsäure,[13]) Tartronsäure,[14]) Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure

---

1) Stenhouse, Growes, A. 189, 153; A. 194, 202.
2) Anschütz, Schultz, A. 196, 38.
3) Voswinkel, B. 22, 315.
4) Fittig, A. 141, 144.
5) Jacobsen, B. 22, 1216.
6) Kelbe, A. 210, 56; Gerhard, Cahours A. 38, 101, 345.
7) Kelbe und Bauer B. 16, 2563.
8) Widmann, B. 23, 3081.
9) Kelbe und Pfeiffer, B. 19, 1723.
10) Gmelin, Handbuch 4, S. 560; Dehus, A. 100, 1; A. 120, 20.
11) Wurtz, A. ch. 55, 414, 417; Dehus A. 110, 319.
12) v. Deen, J. 1863, 501; E. Fischer und Tafel, B. 20, 1089, 3384; 21, 2634; 22, 106; Grimaux, C. v. 104, 1276.
13) Heintz, A. 152, 325.
14) Sadtler, B. 8, 1456.

und Ameisensäure.[1]) Aus Stearinsäure wurden durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten: Sebacinsäure,[2]) Korksäure[3]), Adipinsäure,[2]) Glutarsäure,[4]) Bernsteinsäure.[2])

Dieser Abbau weist auf zwei weitere Eigentümlichkeiten der Salpetersäure hin, auf die Fähigkeit, verhältnismässig leicht Methyl- (und Methylen-) Gruppen anzugreifen, und auf die Neigung, zu zweibasischen Säuren zu führen. Während z. B. Chromsäure die Buttersäure zu CO_2 und Essigsäure[5]) oxydiert, als offenbar die der Carboxylgruppe benachbarte Methylengruppe zuerst angreift, und von dieser Seite aus abbaut, um vor der Methylgruppe Halt zu machen, greift die Salpetersäure gerade die Methylgruppe zuerst an und bildet Bernsteinsäure.[6]) Isobutylessigsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat das Laceton der γ-Oxyisobutylessigsäure,[7]) mit Salpetersäure das Anhydrid der α-Methyloxyglutarsäure.[8])

Bernsteinsäure entsteht auch aus Allylessigsäure[9]) unter Sprengung der Doppelbindung; in derselben Weise aus Diallylessigsäure Tricarballylsäure.[10]) Ketonsäuren werden von Salpetersäure derart oxydiert, dass sich vom Ketonrest R.CO die Alkylgruppe lostrennt und für sich der Oxydation unterliegt, während CO in CO_2H übergeht und so zu zweibasischen Säuren führt; z. B. gibt β-Acetobuttersäure und β-Acetoisobuttersäure CO_2 und Brenzweinsäure.[11]) Schon erwähnt wurde die Darstellung der Homologen der Bernsteinsäure durch Oxydation der Fette mit Salpetersäure, z. B. Korksäure und Azelaïnsäure aus Ricinusöl.[12]) Ebenso werden zweibasische Säuren aus den meisten Zuckern, Kohlenhydraten und was damit zusammenhängt, durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet; aus Erithrit z. B. Antiweinsäure,[13]) aus Arabinose Trioxyglutarsäure.[14]) Mannit, Rohrzucker,

---

1) Heintz, A. 152, 325.
2) Arppe, Z. 1865, 296.
3) Bromeis, A. 35, 89.
4) Carette, Bl. 42, 270.
5) Grünzweig, Hecht, B. 11, 1053.
6) Dessaignes, A. 64, 361.
7) Bredt, B. 13, 749.
8) Bredt, B. 14, 1781.
9) Zeidler, A. 187, 43.
10) Wolff, A. 201, 53.
11) Bischoff, A. 206, 313.
12) Arppe, A. 120, 288; A. 124, 89; Dale A. 132, 244; Grote, A. 130, 208.
13) Przybytek, B. 14, 1202.
14) Kiliani, B. 21, 3007.

Glykose,[1]) Glykonsäure,[2]) Milchzucker,[3]) Raffinose,[4]) Trealose, Melezitose, Dextrin, Laëvulin, Stärke[5]) liefern Zuckersäure; Milchzucker,[6]) Galactose,[7]) Galactonsäure,[8]) Sorbin, Laëvulose, Duercit,[9]) Dulcit,[10]) Raffinose,[11]) Gummi arabicum, Weihrauch, Myrrhe, Pflanzenschleim,[12]) Pectinstoffe,[13]) liefern Schleimsäure. Bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure auf die ebengenannten Substanzen hinterbleibt meistens Oxalsäure, der Körper, der überhaupt als häufigstes Endprodukt bei Oxydationen mit Salpetersäure auftritt. Brenztraubensäure z. B. gibt mit Chromsäure behandelt CO_2 und Essigsäure, mit Salpetersäure CO_2 und Oxalsäure. Merkwürdig ist die Bildung der Oxalsäure aus Ameisensäure, die Ballot sogar zu der Vermutung veranlasst hat, die Salpetersäure bezw. ihre Salze seien es, welche die in den Pflanzen durch Reduktion von CO_2 entstandene Ameisensäure in Oxalsäure verwandle.[14]) Zu zweibasischen Säuren werden auch viele Ringketone bei der Behandlung mit Salpetersäure aufgespalten; z. B. Suberon zu Pimelinsäure,[15]) Ketohexamethylen zu Adipinsäure,[16]) Ketopentamethylen zu Glutarsäure.[17]) Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf fette Ketone werden neben Fettsäuren und Dinitrokörpern α-Diketone erhalten; z. B. aus Methylpropylketon Acetonylpropionyl,[18]) aus Dipropylketon Propionylbutyryl.[19])

An Schwefelverbindungen, in denen die Affinität des Schwefels noch nicht vollständig gesättigt ist, lagert Salpetersäure Sauerstoff an.

---

1) Trommsdorff, A. 8, 36; Guerin, A. 8, 24.
2) Hönig, J. 1879, 667.
3) Liebig, A. 113, 4.
4) Gans, Tolbus, A. 249, 224.
5) Johst, Tollens, A. 245, 3.
6) Scheele ?
7) Pasteur ?
8) Barth, Hlasiwitz, A. 122, 107.
9) Fourcroy, Vauquelin ?
10) Laurent, A. 76, 359.
11) Berthelot ? Tollens, Rischbiet, A. 232, 186.
12) Fourcroy, Vauquelin.
13) Choduen, A. 51, 360; Reguault, J. pr. Ch. 14, 270.
14) Ballot, B. 17, 9.
15) Schorlemmer, Dale, A. 199, 147.
16) Baeyer, A. 278, 102.
17) Wislicenus, Hentschel, A. 275, 315.
18) Fileti und Ponzio, J. pr. Ch. 51, 504.
19) Fileti, Ponzio, J. pr. Ch. 55, 194.

Mercaptan gibt Aethansulfonsäure [1]), Methylsulfid gibt Methylsulfoxyd und Methylsulfon [2]), Äthylsulfid Äthylsulfoxyd und Äthylsulfon.[3]) Bei den höheren Homologen geht die Oxydation nur bis zur Sulfoxydbildung. Hier erweist sich Permanganat als das stärkere Oxydationsmittel, das die Sulfide und Sulfoxyde (z. B. Diisoamylsulfid, Diisobutylsulfid) direkt in Sulfone überführt.[4]) Auch an Jod kann Sauerstoff angelagert werden; z. B. wurde die erste Jodosoverbindung — Jodosobenzoësäure — auf diese Weise aus Jodbenzoësäure gewonnen.[5])

Der Verwendbarkeit der Salpetersäure steht ausser ihrer oft zu geringen Stärke [z. B. kann p-Nitrobenzaldehyd mit konzentrierter Salpetersäure gekocht werden, ohne Veränderungen zu erleiden, während Chromsäure zu Nitrobenzoësäure oxydiert [6])] ihre nitrierende Wirkung, vor allem in der aromatischen Reihe, entgegen. Auch in der aliphatischen Reihe entstehen manchmal Nitroverbindungen. So liefert die Spaltung von Ketonen mit konzentrierter Salpetersäure keine Säuren, sondern Dinitroprodukte; Propion z. B. Dinitroäthan; Butyron Dinitropropan.[7])

Merkwürdig verläuft auch die Einwirkung von Salpetersäure auf Ketonverbindungen der Benzolreihe; aus Acetophenon wird in der Kälte neben einem Diketon $C_{16}H_{12}O_2$ Diphenyldinitrosacyl [8]) $C_6H_5COCNO—CNO—CNO-COC_6H_5$; aus Methyl mit Xylylketon die entsprechende Verbindung $(C_8H_9COCNOH)_2$ erhalten.[9])

Kaliumpermanganat.

Kaliumpermanganat wirkt in saurer Lösung wie Chromsäure, manchmal etwas milder, ohne einen besonderen Vorzug zu haben. Mercaptale und Mercaptole können durch Permanganat in Di- und Trisulfone übergeführt werden. Hiebei wurden manchmal in saurer Lösung bessere Ausbeuten erzielt, als in neutraler oder alkalischer.[10])

---

1) Löwig und Weidmann, A. 35, 343; Kopp, A. 35, 346.
2) Saytzeff, A. 144, 148.
3) Saytzeff, A. 144, 153.
4) Bechmann, J. pr. Ch. 17, 439.
5) V. Meyer, Wachter, B. 25, 2632.
6) O. Fischer, B. 14, 2525.
7) Chancel, Bl. 31, 504.
8) Hollemann, B. 20, 3360; 21, 2838; 21, R. 259.
9) Claus, J. pr. Ch. 41, 492.
10) Baumann, B. 19, 2806; Baumann und Escales, 19, 2814; Fromm, B. 21, 185; A. 253, 135; Stuffer, B. 23, 1410; B 23, 3226; Baumann und

Thiele oxydierte Nitrosoguanidin in salpetersaurer Lösung zu Nitroguanidin.[1])

Eigentümlich verläuft die Oxydation des 1-Phenyl-3-Methylpyrrodiazols mit Permanganat in saurer Lösung, das zu Methylpyrrodiazol oxydiert wird. Die Phenylgruppe wird also vollständig verbrannt, während der Pyrrodiazolring samt der Methylgruppe unangetastet bleibt. [Pechmann[2]) konnte einmal, um das freie Osotriazol zu erhalten, das Phenyl der Phenylosotriazolcarbonsäure mittelst Permanganat in alkalischer Lösung zerstören. Er hatte jedoch vorher das Phenol minder widerstandsfähig gemacht, indem er ein Wasserstoffatom durch NH_2 ersetzte.] In alkalischer Lösung mit Permanganat behandelt, geht nur die Methylgruppe in Carboxyl über.[3])

Oxydiert man in neutraler Lösung, so wird die Flüssigkeit durch das entstehende Kali bald alkalisch; die Wirkung ist also dieselbe, als ob gleich schwach alkalische Lösung angewendet worden wäre. In wirklich neutraler Lösung wird selten oxydiert. Thiele konnte Phenylsemicarbazid zu Phenylazocarbonamid oxydieren, indem er der Lösung Magnesiumsulfat zusetzte.[4])

Die weitaus grösste Bedeutung besitzt Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel in alkalischer Lösung. In Fällen, wo Chromsäure zu stark, Salpetersäure zu schwach wirkt, führt oft alkalisches Permanganat zum Ziel; z. B. bei Derivaten der aromatischen Reihe, die durch Chromsäure verbrannt, durch Salpetersäure nur teilweise oxydiert werden. Mesithylen z. B. erzeugt mit Chromsäure Kohlensäure und Essigsäure[5]), mit Salpetersäure Mesithylensäure und Uvitinsäure, mit Permanganat Uvitinsäure und Trimesinsäure.[6]) Orthoxylol wird von Chromsäure verbrannt, gibt mit Salpetersäure zunächst Toluylsäure, mit Permanganat Phtalsäure. Ferner ermöglicht die alkalische Lösung Oxydationen, die in saurer Lösung nicht ausführbar sind. Seitenketten, die sich neben negativen Gruppen befinden, werden, wie schon erwähnt, von Chrom- und Salpetersäure nicht angegriffen. Wendet man aber alkalische Oxydationsmittel an (gewöhnlich $KMnO_4$),

---

Fromm, B. 22, 2606; Baumann und Camps, B. 23, 69; Camps, B. 25, 233, 248, 361.

1) Thiele, A. 273, 139.
2) A. 262, 317.
3) Andreocci, B. 25. 225.
4) Thiele, B. 28, 2599.
5) Fittig, A. 141, 142.
6) Jacobsen, A. 184, 191.

so wird gerade das neben der negativen Gruppe befindliche Alkyl oxydiert. Paracymolsulfosäure wird von HNO_3 zu Sulfoparatoluylsäure, von $KMnO_4$ zu Sulfooxypropylbenzoësäure oxydiert.[1]) Die freien Phenolhomologen, die durch Chromsäure nicht angegriffen werden, werden von Permanganat völlig zerstört. Indessen gelingt die Überführung in Oxycarbonsäuren, wenn man statt der freien Phenole ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester der Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung unterwirft. Kresol z. B. gibt auf diese Weise glatt Salicylsäure.[2]) Ferner werden durch Chamäleon Pyridinhomologe, die durch Chromsäure und Salpetersäure wenig angegriffen werden, in Pyridincarbonsäuren verwandelt, z. B. Picolin in Picolinsäure. Chinolin, durch HNO_3 und CrO_3 wenig verändert, gibt mit $KMnO_4$ Chinolinsäure. Ebenso werden auch die meisten Homologen des Chinolins zu Pyridinpolycarbonsäuren unter Zerstörung des Benzolrings oxydiert, während HNO_3 und CrO_3 denselben intakt lassen und zu Chinolinsäuren führen.[3]) Lepidin z. B. gibt mit Chromsäure Cinchoninsäure[4]), mit $KMnO_4$ zunächst Methylpiperidincarbonsäure, dann eine Pyridintricarbonsäure.[5]) Aus α-Alkylchinolinen jedoch werden unter Zerstörung des Pyridinkernes Säurederivate der o-Amidobenzoësäure gebildet. α-Methylchinolin Acethylanthranylsäure.[6]) α-Phenylchinolin Benzoylanthranilsäure.[7])

Ferner ermöglicht Permanganat die Oxydation aromatischer Ketone in der Weise, dass die Carbonylgruppe am Kern haften bleibt. Acetophenon z. B. liefert bei vorsichtiger Oxydation Phenylglyoxylsäure[8]) p-Tolylmethylketon gibt p-Tolylglyoxylsäure.[9]) Dabei wird aber stets nur die α-Ketoncarbonsäure des aromatischen Ketonrestes erhalten, d. h. der fette Kohlenwasserstoffrest wird stets bis zur einfachen Carboxylgruppe oxydiert[10]), Propyl-m-Xylylketon z. B. zu Dimethylbenzoylameisensäure.[11]) Die Ketongruppe wird durch $KMnO_4$

---

1) R. Meyer, A. 220, 18.
2) Heymann und Königs, B. 19, 704; 19, 3304.
3) Miller, B. 23, 2252.
4) Weidel, Mo. III, 79.
5) Hoogewerff und Dorp, B. 13, 1640.
6) Doebner und Miller, B. 15, 3077.
7) Doebner und Miller, B. 19, 1196.
8) Claus und Neukranz, J. pr. Ch. (1891), 44, 79.
9) Claus und Neukranz, J. pr. Ch. 45, 81.
10) Claus, J. pr. Ch. 45, 377.
11) Claus, J. pr. Ch. 46, 475.

überhaupt ziemlich schwer angegriffen. Aceton z. B. wird erst in der Siedehitze verändert.[1]) Pinakolin gibt Trimethylbrenztraubensäure.[2]) Infolgedessen bleiben bei Oxydationen mit $KMnO_4$ öfters Ketone und Ketonsäuren zurück. Unter den Oxydationsprodukten des Isopropylacethylens z. B. wurde auch Isobutyrylameisensäure gefunden.[3]) Tscherniak erhielt aus Naphtalin neben Phtalsäure und CO_2 auch Phenylglyoxyl-o-carbonsäure [Phtalonsäure][4]). Naphtalsäure, die beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig nicht, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure langsam angegriffen wird, geht mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung in Phenylglyoxyldicarbonsäure und Phenylglyoxylcarbonsäure über.[5])

Durch kein anderes Mittel kann die alkalische Permanganatlösung ersetzt werden in ihrer Wirkung auf ungesättigte Verbindungen. Dieselbe besteht in einer Anlagerung von Hydroxyl. Äthylen gibt Glykol[6]); Diallyl gibt ein Hexylerythrit[7]), Tropidin ein Dihydroxytropidin[8]); Allylalkohol liefert Glycerin[9]); Crotonsäure liefert Dioxybuttersäure[10]), Allylessigsäure γ-d-Dioxyvaleriansäure[11]), Ölsäure Dioxystearinsäure[12]), Zimmtsäure Phenylglycerinsäure[13]); Fumarsäure führt zu Traubensäure[14]), Maleïnsäure zu inaktiver Weinsäure.[15])

Ungesättigte Säuren von der allgemeinen Formel

$$RCH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$$

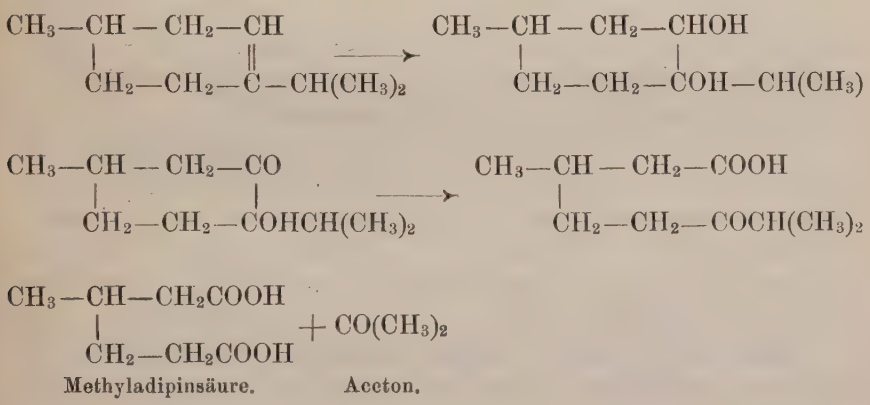
wie Cinnamenylacrylsäure, Piperinsäure, Sorbinsäure, werden durch Permanganat bei niederer Temperatur in Traubensäure und einen

---

1) Peau de St. Gilles, A. ch. 55, 374; Herez, A. 186, 259.
2) Glückmann, Mo. 10, 770.
3) Wagner, B. 21, 1232.
4) Tscherniak, B. 28, Ref. 490.
5) Gräbe und Bossel, B. 26, 1797.
6) Wagner, B. 21, 1234; B. 21, 3343.
7) Wagner, B. 21, 3343.
8) Einhorn und Fischer, B. 26, 2008.
9) Wagner, B. 21, 3351.
10) Fittig und Kochs, A. 268, 7.
11) Fittig und Urban, A. 268, 32.
12) Saytzeff, J. pr. Ch. 31, 541.
13) Fittig und Ruer, A. 268, 27.
14) Tanatar, B. 12, 2293; Kekülé und Anschütz, B. 13, 2150; A. 226, 191.
15) Kekülé, Anschütz, B. 14, 713; Tanatar, B. 13, 1383.

Aldehyd, bezw. dessen Säure gespalten.[1]) Phenol lieferte in analoger Weise inaktive Weinsäure und Oxalsäure.[2])

Infolge der Leichtigkeit, mit der ungesättigte Säuren oxydiert werden, kann $KMnO_4$ geradezu als Reagenz auf diese Körper benützt werden.[3]) In manchen Fällen kann Kaliumpermanganat zur Ausfindigmachung der Stelle, an der sich die Doppelbindung befindet, dienen. Aus der Beobachtung Regels[4]), dass von den beiden isomeren Hydropiperidinsäuren die eine nach dem Ansäuren der alkalischen Oxydationsflüssigkeit in ein neutrales Oxylacton übergeht, während die andere eine beständige Dioxysäure liefert, zog Fittig[5]) den Schluss, die eine Säure müsse $\beta\gamma$, die andere $\alpha\beta$ ungesättigt sein. Meistens jedoch genügt die Bildung der Glykole nicht, und erst weitere Sprengungen geben Aufschluss. Derartige Hydroxylierungen sind z. B. viel in der Terpen- und Campherreihe ausgeführt worden. Wagner[6]) erhielt aus Menthonmenthen folgende Oxydationsprodukte:



Das tertiäre Wasserstoffatom scheint hier ziemlich schwer angegriffen zu werden. Im allgemeinen werden sonst Methingruppen durch Permanganat leicht hydroxyliert.[7]) Isobuttersäure z. B. gibt

---

1) Doebner, B. 23, 2372.
2) Doebner, B. 24, 1753.
3) Bayer, A. 245, 148.
4) B. 20, 414.
5) Fittig, A. 268, 1.
6) Wagner, B. 27, 1643.
7) R. Meyer, A. 219, 248.

Oxyisobuttersäure[1]), Isobutylameisensäure β-Oxyisobutylameisensäure[2]), Dimethylisopropylcarbinol gibt Pinakon[3]), Cuminsäure Oxypropylbenzoësäure.[4])

Ferricyankalium.

Ferricyankalium in alkalischer Lösung kann in vielen Fällen die alkalische Permanganatlösung ersetzen; z. B. werden die durch saure Oxydationsmittel schwer oxydierbaren Nitrotoluole ebenso gut durch Ferricyankalium[5]) als durch Permanganat[6]) zu Nitrobenzoësäure oxydiert. Toluol[7]) selbst wird äusserst schwer angegriffen; es zeigt sich hier der Einfluss der negativen NO_2-Gruppe. Dieser Einfluss geht beim Trinitrobenzol so weit, dass hier sogar ein Wasserstoffatom des Kerns selbst oxydiert und Pikrinsäure[8]) gebildet wird. Kaliumpermanganat führt hier nicht zum Ziel. In vielen Fällen besitzt Ferricyankalium den Vorzug, milder zu wirken als Permanganat. Hydroterephtalsäuren z. B. werden durch Permanganat vollständig zerstört, mittelst Ferricyankalium jedoch gelingt bei Δ-1,4-Dihydrosäure[9]) sowie bei Tetrahydrosäuren[10]) Überführung in Terephtalsäure. Andere Dihydrophtalsäuren gaben Benzoësäure.[10])

Baeyer wandte die alkalische Ferricyankaliumlösung an, um von Acetylenkupferverbindungen zu längeren Ketten von Kohlenstoffatomen zu gelangen. Aus Orthonitrophenylacetylen wurde Dinitrodiphenyldiacetylen[11]) erhalten, aus Acetylencarbonsäure Diacetylendicarbonsäure[12]), aus Diacetylenmoncarbonsäure die merkwürdige Tetraacetylendicarbonsäure.[13])

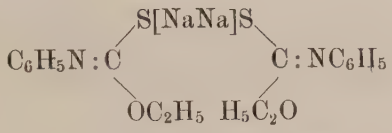
Wegen seiner milden Wirkung eignet sich Ferricyankalium zur Oxydation empfindlicher Stickstoffverbindungen. Barsilowsky er-

---

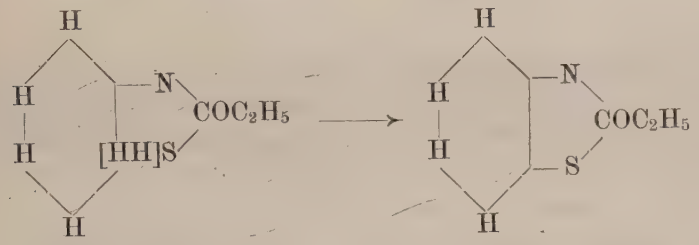
1) R. Meyer, A. 219, 240.
2) Miller, B. 11, 2216.
3) Wagner, J. pr. Ch. 44, 311.
4) R. Meyer, A. 219, 248.
5) Nayes, B. 16, 52.
6) Meyer und Bauer, B. 13, 1495.
7) Nayes, B. 16, 2296.
8) Hepp, A. 215, 352.
9) Baeyer, A. 245, 144.
10) Baeyer, Herb. A. 258, 2.
11) Baeyer, B. 15, 51.
12) B. 18, 678.
13) B. 18, 2271.

zielte aus Toluidin mittels Ferricyankalium eine bedeutend bessere Ausbeute an Azotoluol als sie Permanganat ergeben hatte.[1]) Bamberger stellte die Diazobenzolsäure (Phenylnitranin) durch Oxydation von Diazobenzol oder Isodiazobenzolkalium mit Ferricyankalium dar.[2])

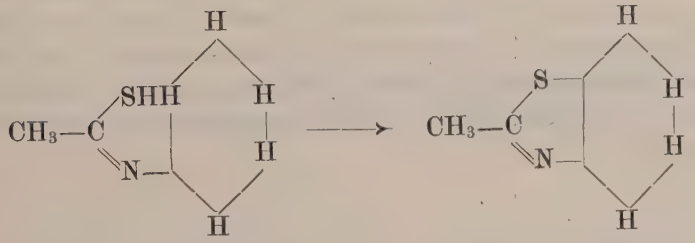
Wie oben bei den Acetylenverbindungen durch Wegnahme von Wasserstoff-, bezw. Kupferatomen und Vereinigung des Restes längere Ketten entstanden, bildet sich aus Alkalisalzen des Phenylthiurethans Phenylsulfurethansulfür.[3])



Oxydiert man in der Wärme, so wird ausser dem am Schwefel haftenden Wasserstoff ein Wasserstoffatom des Phenyls weggenommen und es entsteht Äthoxybenzothiazol.[4])



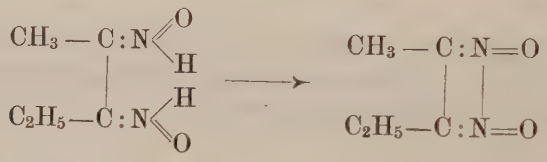
In derselben Weise liefern Thioanilide Benzothiazolderivate[5]), z. B.



1) A. 207, 103.
2) B. 26, 472; B. 27, 363; B. 27, 915.
3) Jacobson, B. 19, 1076.
4) Jacobson, B. 19, 1811.
5) Jacobson, B. 19, 1068; B. 19, 1811; B. 20, 1898; Jacobson und Ney, B. 22, 905; Jacobson und Klein, B. 26, 2363.

Eigentümlich verläuft die Oxydation der Dioxime, aus denen Superoxime entstehen sollen; Methylacethylglyoxim z. B. gibt Methyläthylglyoximsuperoxyd[1]); α- und β-Diphenylglyoxim liefern α- und β-Diphenylglyoximsuperoxyd.[2])

Wenn man nicht annimmt, dass in den Glyoximen der Stickstoff fünfwertig ist und die Bindung nicht zwischen den Sauerstoffatomen, sondern zwischen den Stickstoffatomen statt hat,



so läge hier der seltene Fall vor, dass eine Hydroxylgruppe auseinander gerissen würde. Für die aus Naphtochinondioxim erhaltene Verbindung nimmt Ilinski[3]) die Superoxydformel an, während Nölting und Kohn[4]) denselben aus o-Nitro-α-naphtyldiazoimid durch Wärme entstandenen Körper als Dinitrosonaphtalin bezeichnen.

Das einfache Benzochinonoxim wird durch Ferricyankalium zu p-Nitrophenol oxydiert.[5])

Aus Ammoniumbasen der Pyridinreihe werden ketonartige Verbindungen erhalten. Pyridinjodmethylat und -Äthylat geben Methyl- bezw. Äthylpyridone[6]); Methyl- und Äthylphenanthridin geben Methyl- und Äthylphenanthridon.[7]) Aus Chinoliniummethylhydroxyd entsteht n-Methyl-α-Chinolin[7]), aus Isochinolinjodmethylat ein Methylisochinolon.[8])

---

1) Scholl, B. 23, 3498.
2) Koreff, B. 19, 184; Anwers, V. Meyer, B. 21, 804.
3) B. 19, 349.
4) Chem. Zeit. 18, 1095.
5) Baeyer, B. 7, 965.
6) Decker, B. 25, 444.
7) Pictet und Patry, B. 26, 1966.
8) Decker, B. 25, 443.

Alkali.

Homologe des Phenols können, wie schon erwähnt, in Form ihrer Schwefelsäure oder Phosphorsäureester durch alkalische Permanganatlösung oxydiert werden. Die Oxydation der freien Phenole gelingt durch Schmelzen mit Kali. Aus p-Kresol entsteht auf diese Weise Oxybenzoësäure [1]; aus m-n-p-Xylenol entstehen Oxytoluylsäuren neben Phtalsäuren [2], aus Thymol werden m-Oxybenzoësäure, Oxyterephtalsäure, Thymooxycuminsäure und eine zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_5$ gebildet.[3] Hier liegt eine Ausnahme von der Regel vor, dass die dem Hydroxyl benachbarten Alkylgruppen zuerst oxydiert werden. Pseudocumenol gibt Oxyparaxylylsäure [4]; Carvacrol Isooxycuminsäure.[5] Tiemann und Reiner [6] wandelten o-n-p-Aldehydosalicylsäure sowie o-Aldehydooxybenzoësäure durch schmelzendes Kali leicht und quantitativ in die entsprechenden Phenoldicarbonsäuren um.

Homologe der Pyrrol- und Indolreihe gestatten nur mit schmelzendem Alkali Oxydation zu Säuren. Isopropylpyrrol z. B. liefert eine Carbopyrrolsäure [7]; Skatol, das aus Eisweisstoffen durch Schmelzen mit Kali entsteht, gibt β-Indolcarbonsäure.[8] Körper, bei denen auch ausschliesslich Kali zum Ziele zu führen scheinen, sind die Nitrosamine, die dadurch zu Isodiazoverbindungen oxydiert werden. Unterwirft man Methylanilinnitrosamin der Einwirkung des schmelzenden Kalis, so wird die Methylgruppe aboxydiert und durch Wasserstoff ersetzt, während das Nitrosoradical seinen Platz behält; das Produkt der Oxydation ist Isodiazobenzol.[9]

$$C_6H_5—N—CH_3—NO \longrightarrow C_6H_5NHNO.$$

In der Fettreihe ist Kali zur Sprengung von Doppelbindungen in ungesättigten Säuren verwendet worden, wobei zwei Fettsäuren entstehen, welche zusammen ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten,

---

1) Jacobson, B. 11, 376.
2) Jacobson, B. 11, 376; B. 11, 571.
3) Barth, B. 11, 1571.
4) Reuter, B. 11, 30.
5) Jacobson, B. 11, 573.
6) B. 10, 1568.
7) Dennstedt und Zimmermann, B. 20, 855.
8) Ciamician und Zatti, B. 21, 1933.
9) Bamberger, B. 27, 1179.

als das Molekül der Ausgangssubstanz. Metacrylsäure gibt ein Molecül Ameisensäure und 1 Molecül Propionsäure; Äthylcrotonsäure, Buttersäure und Essigsäure[1]); Ölsäure gibt Essigsäure und Palmitinsäure.[2]) Man nahm früher an, diese Spaltung trete stets an der Stelle der doppelten Bindung ein; nach neueren Beobachtungen Baeyers[3]) und Fittigs[4]) ist dies jedoch nicht richtig.

Die Kalischmelze diente ferner zur direkten Einführung von Hydroxyl in Ringverbindungen, namentlich in stickstoffhaltige Ringe. Königs erhielt so aus Cinchoninsäure eine Oxycinchoninsäure,[5]) aus Chinolinsäure eine Oxychinolinsäure.[6]) Diamant wandte Ätznatron an, um von Oxychinolinen zu Dioxychinolinen[7]) zu gelangen. Kudernatsch stellte mittels Ätznatron aus β-Oxypyridin Dioxypyridin[8]) dar. Ob das Ätznatron hier einen Vorzug vor Ätzkali hat, wird nicht angegeben. In manchen Fällen wirken Ätzkali und Ätznatron verschieden; z. B. entstehen aus Phenol mittels Ätznatron Resorcin, Brenzkatechin und sogar Phloroglucin[9]), mittels Ätzkali jedoch Diphenol, Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure.[10])

Die oxydierende Wirkung der Alkalien ist nicht klar. Wenn Benzaldehyd zur Hälfte zu Benzoësäure;[11]) Glyoxal zu Glykolsäure[12]), Benzoylformaldehyd zu Mandelsäure[13]) oxydiert wird, so geschieht es eben auf Kosten des Sauerstoffs der anderen Hälfte. In den anderen Fällen muss wohl der Sauerstoff der Luft als das eigentliche Oxydationsmittel betrachtet werden. Dem Ätzkali kommt vielleicht nur die Rolle zu, die zu oxydierende Substanz äusserst fein zu verteilen. Wenigstens kann bei der Oxydation von Petrolkohlenwasserstoffen, die durch Einwirkung von Luft bei Gegenwart von Alkalien und erhöhter Temperatur in Säuren verwandelt werden, das Alkali durch

---

1) Frankland und Duppa, A. 136, 7 und 15.
2) Varrentrappen, A. 35, 196.
3) A. 251, 257.
4) A. 255, 13.
5) B. 12, 99.
6) B. 16, 2158.
7) Mo. 16, 760.
8) Mo. 18, 613.
9) Barth und Schreder, B. 12, 417.
10) Barth, Schreder, B. 11, 1332.
11) R. Meyer, B. 14, 2394.
12) Debus, A. 102, 27.
13) Pechmann, B. 20, 2905.

Bimsstein, Infusorienerde, Kochsalz und anderen indifferenten Stoffen ersetzt werden, wenn man die Kohlenwasserstoffe innigst damit verreibt.[1])

Wasserstoffsuperoxyd.

Eine direkte Einführung von Hydroxyl gelingt ferner in manchen Fällen durch Einwirken von Wasserstoffsuperoxyd. Leeds erhielt z. B. aus Benzol Phenol[2]), aus Naphtalin Naphtol in geringer Menge[3]), Martinon aus Phenol ein zweiwertiges Phenol.[4])

Grössere Bedeutung hat diese Reaktion in der Reihe der stickstoffhaltigen Ringkörper für die Konstitutionsaufklärung gewonnen. Nikotin[5]), Tropidin, Tropin, Hydrotropidin, Methyl α- und β-Pipecolin[6]), Piperidin[7]) werden durch Wasserstoffsuperoxyd in die entsprechenden Oxybasen übergeführt. Meistens aber bleibt die Oxydation nicht bei der Einführung des Hydroxyls stehen; so wird aus Piperidin Oxypiperidin nur in geringer Ausbeute erhalten, während der grösste Teil des Piperidins zu Amidovaleraldehyd, bei starkem Überschuss zu Glutarsäure oxydiert wird.[8]) Es hat sich die Regelmässigkeit ergeben, dass die Aufspaltung des Piperidinringes zu Amidoaldehyden in allen den Fällen stattfindet, wo die Imidgruppe zwischen zwei Methylengruppen steht (wie beim Piperidin oder beim β-Pipecolin) oder zwischen einer Methylengruppe und einer substituierten Methylengruppe, wie bei dem α-Pipecolin, dem Coniin und dem Copellidin. Dem entsprechend gab Tetrahydroisochinolin den erwarteten Amidoaldehyd, während sich Tetrahydrochinolin, das nur eine dem Stickstoffatom benachbarte Methylengruppe enthält, nicht aufspalten liess.[9])

Eine glatte Wasseranlagerung erfolgt bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nitrile, die dabei quantitativ in Säureamide verwandelt werden, z. B. Benzonitril in Benzamid.[10]) Oxaline geben

---

1) Schaal, B. 18, R. 681.
2) B. 14, 977.
3) B. 14, 1383.
4) Bl. 43, 157.
5) Pinner und Wolffenstein, B. 24, 63
6) Merling, B. 25, 3124.
7) Wolffenstein, B. 25, 2784.
8) Wolffenstein, B. 25, 2777.
9) Wolffenstein und Maass, B. 30, 2189.
10) Radziszewski, B. 18, 355; Bladin, B. 18, 2910.

bei der Behandlung mit H_2O_2 Oxamide, z. B. Oxaläthylpropylin Äthyloxamid.[1])

Mesityloxyd addiert zwei Hydroxyle. Aceton wird zu einem Superoxyd oxydiert.[2])

Schwefelsäure.

Während Permanganat an ungesättigte Verbindungen zwei Hydroxyle anlagert, ist es mittels Schwefelsäure manchmal möglich, zu secundären oder tertiären einfachen Alkoholen zu gelangen. Die Schwefelsäure wird unter Bildung von Alkylschwefelsäure gebunden und durch Wasser unter Bildung von Alkoholen wieder abgespalten. Äthylen liefert natürlich primären Alkohol, Propylen dagegen Isopropylalkohol.[3]) Höhere Homologe werden durch Schwefelsäure leicht polymerisiert. Solche Homologe jedoch, die ein wasserstofffreies Kohlenstoffatom besitzen, verhalten sich wie Propylen. Isobutylen z. B. gibt Trimethylcarbinol[4]), α-Methyläthyläthylen Dimethyläthylcarbinol.[5]) Ungesättigte Säuren liefern meistens die aus den Oxysäuren hervorgehenden Lactone oder ihre Spaltungsprodukte. $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-Säuren mit mässig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, geben die mit den ungesättigten Säuren isomeren Lactone, Allylessigsäure z. B. Valerolacton[6]); Ölsäure jedoch vermag in Oxystearinsäure überzugehen.[7])

Während hier die Einführung der Hydroxylgruppe als eigentlicher Oxydationsvorgang kaum betrachtet werden kann, da die Schwefelsäure nicht verändert wird, werden bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Körper der Anthracenreihe Hydroxylgruppen unter Reduktion der Schwefelsäure bezw. ihres Anhydrids eingeführt. Aus Alizarin wurde Tetraoxyanthrachinon, aus Purpurin ein anderes Tetraoxyanthrachinon, aus Alizarinblau ein Trioxyalizarinblau, aus Tetraoxyanthrachinon Hexaoxyanthrachinon erhalten.[8])

---

1) Radziszewski, B. 17, 1289.
2) Wolffenstein, B. 28, 2265.
3) Berthelot, J. 1855, 611.
4) Butleron, A. 144, 22.
5) Osipow, B. 8, 1240.
6) Fittig und Rasch, A. 256, 126.
7) Fremy, A. 33, 15; Sayzteff und Michael, J. pr. Ch. 35, 369; Geitel, J. pr. Ch. 37, 81.
8) R. Schmidt und Gattermann, J. pr. Ch. 43, 237; 43, 246; 44, 104.

Ausser zur Einführung von Hydroxylgruppen kann die Schwefelsäure in manchen Fällen zur Wegnahme von Wasserstoff dienen. Aus Dimethylanilin entsteht Tetramethyldiamidodiphenyl[1]), aus Mercaptan Disulfid[2]), aus Dithioglycol Diäthylentetrasulfid.[3])

Königs führte durch Oxydation mit Schwefelsäure Piperidin in Pyridin über.[4]) Hydrophtalsäure gibt Phtalsäure und Benzoësäure.[5]) Baeyer gelang in analoger Weise der Abbau der Mellithsäure bis zur Benzoë- und Phtalsäure, indem er die Mellithsäure zunächst zur Hydromellithsäure reduzierte und dann wieder mit H_2SO_4 oxydierte. Hierbei werden ausser den sechs Wasserstoffatomen auch zwei Carboxylgruppen abgesprengt. Durch erneute Reduktion und Oxydation entstand Hemimellithsäure, die dann durch Wärme in Benzoë- und Phtalsäure zerlegt wird.[6]) Eine Ameisensäureabspaltung findet beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure statt, die dabei in Aldehyd und Ameisensäure zerfällt.[7])

Eisenchlorid.

Für manche Fälle leistet Eisenchlorid gute Dienste als Wasserstoffentziehungsmittel; Phenole werden zu Diphenolen verknüpft, Naphtol zu Dinaphtol[8]), Vanillin zu Divanillin[9]), Pyrogalloldimethyläther zu Cedriret[10]), p-Tolyl-β-Naphtylamin zu Di-p-Tolyl-β-Diamidodinaphtyl.[11]) Die beiden Thymole werden zu Dithymolen oxydiert, jedoch nur, wenn die Lösung neutral gehalten wird.[12])

Aromatischen Diaminen entzieht Eisenchlorid Wasserstoff in der Weise, dass sich die Stickstoffatome miteinander verbinden. Phenylendiamin z. B. gibt Diamidophenazin.[13]) Ebenso verhalten sich γ-Amidodiphenylamin[14]) und ähnliche Körper.

---

1) Michler, Pattinson, B. 14, 2161.
2) Fasbender, B. 21, 1470.
3) Fasbender, B. 21, 1470.
4) B. 12, 2342.
5) Gräbe, A. 142, 341.
6) Baeyer, A. Spl. VII, 8.
7) Erlenmeyer, Z. 1868, 343.
8) Dianin, B. 6, 1252; Walder, B. 15, 2166.
9) Tiemann, B. 18, 3493.
10) A. W. Hofmann, B. 11, 336.
11) Witt, B. 21, 7261.
12) Dianin, B. 15, 1195.
13) O. Fischer und Hepp, B. 22, 355.
14) O. Fischer und Heiler, B. 26, 378.

Zur Überführung der Hydrazoderivate in Azoderivate soll Eisenchlorid das geeignetste Mittel sein.

Pechmann empfiehlt Eisenchlorid zum Nachweis von Osazonen, die dadurch in Osatetrazonen umgewandelt werden; z. B. Diacethylosazon zu Diacethylosatetrazon.[1]) Ein Tetrazon — Tetraphenyltetrazon — erhielt E. Fischer aus Diphenylhydrazin.[2])

Im allgemeinen werden jedoch aus Hydrazinen durch Oxydation mit Eisenchlorid die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe gewonnen, z. B. Naphtalin aus α- und β-Naphthylhydrazin.[3])

Zur Darstellung von Chinonen wird auch Eisenchlorid verwandt. Groves[4]) zieht z. B. bei der Oxydation des Amido-β-Naphtols zu β-Naphtochinon Eisenchlorid der früher gebrauchten Chromsäure vor. Allgemeiner wird Eisenchlorid zur Gewinnung der Chinone aus den zugehörigen Hydrochinonen benutzt. Hierbei entstehen als Zwischenprodukte Chinhydrone, z. B. Chinhydron aus Hydrochinon.[5]) Zur Bildung des Indoxanthinsäureesters aus Indoxylsäureester, wobei ebenfalls eine Hydroxylgruppe zur Ketongruppe oxydiert wird, erwies sich Eisenchlorid als das geeignetste Mittel.[6])

In vielen Fällen, in denen schon der Sauerstoff der Luft zur Oxydation genügt, kann auch Eisenchlorid zur Beschleunigung genommen werden; Indoxyl z. B. gibt Indigoblau.[7])

Kupferverbindungen.

Um aus Hydrazinen den Stammkohlenstoff wieder zu gewinnen, werden auf den Vorgang Baeyers hin auch Kupfersalze verwendet. Haller oxydierte z. B. Pseudocumylhydrazin zu Pseudocumol mittels Kupfersulfat.[8])

Bei der Einwirkung von Kupfersalzen auf Säurehydrazide wird nur ein Molekül unter Stickstoffentwicklung zerstört; der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff tritt an das nicht mit dem Säurerest verbundene Stickstoffatom eines zweiten Moleküls und bildet disubsti-

---

1) B. 21, 2754.
2) A. 190, 182.
3) Zincke, B. 18, 786 Anm.
4) B. 17, R. 531.
5) Hesse, A. 200, 243.
6) Baeyer, B. 14, 1744.
7) Baeyer, B. 15, 775.
8) Haller, B. 18, 92.

tuierte Hydrazide. Tafel erhielt z. B. mittelst Kupferacetat aus Acethylphenylhydrazin Acethyldiphenylhydrazin, aus Monobenzoylphenylhydrazin Benzoyldiphenylhydrazin.[1])

Gattermann nahm zu demselben Zwecke Kupfersulfat und Ammoniak; Propionylphenylhydrazin, Formyltolylhydrazin u. a. gaben die erwarteten Körper. Auch in der Reihe des Naphtalins liess sich die Reaktion durchführen.[2])

Bei der Einwirkung von Kupferacetat auf Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureesters ging kein Stickstoff verloren, sondern es wurden um vier Wasserstoffatome ärmere Verbindungen erhalten, die zu den ursprünglichen in demselben Verhältnis standen, wie Azobenzol zu Hydrazobenzol.[3])

E. Fischer fand, nachdem andere Mittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, Luft, die Substanz vollständig zersetzt hatten, in der alkalischen Kupferlösung ein Mittel, um Benzfuroïn in Benzfuril überzuführen.[4]) Ein analoger Fall liegt in der Oxydation des Anisoins zu Anisil vor.[5])

Brühl konnte mittels wasserfreien Kupfersulfats Menthol direkt in Cymol umwandeln. Die Reaktion verläuft vermutlich so, dass zunächst unter Wasserabspaltung Menthen entsteht und dann das Menthen zu Cymol oxydiert wird.[6]) Wenigstens gibt auch Menthen beim Erhitzen mit trockenem Kupfersulfat ziemlich glatt Cymol.[7])

Quecksilberverbindungen.

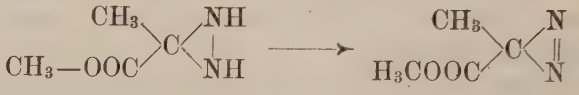
Während Fehling'sche Lösung aus Hydrazin und ähnlichen Körpern meistens Stickstoff abspaltet, nimmt Quecksilberoxyd häufiger nur Wasserstoff hinweg unter Vereinigung der Reste. Sekundäre, unsymmetrische Hydrazine geben Tetrazone. Diäthylhydrazin z. B. zersetzt sich mit Kupferlösung zu Diäthylamin und Stickstoff, während Quecksilberoxyd ein Tetraäthyltetrazon erzeugt.[8]) Monomethylphenylhydrazin gibt mit Kupferlösung Methylanilin, mit Quecksilberoxyd

---

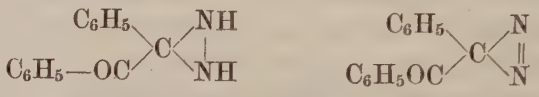
1) Tafel, B. 25, 413.
2) B. 25, 1075.
3) Baeyer, B. 24, 2692.
4) A. 211, 229.
5) B. 14, 327.
6) B. 24, 3374.
7) Brühl, B. 25, 144.
8) E. Fischer, B. 11, 2209.

Dimethyldiphenyltetrazon.[1]) Aus Dibenzylhydrazin wird ein Tetrabenzyltetrazon gebildet.[2])

Phenylhydrazinsulfat kann zu Diazobenzolsulfat oxydiert werden.[3]) Hydrazinpropionsäureester liefert Diazopropionsäureester.[4])



Monohydrazobenzyl liefert Monoketazobenzyl.[5])



Isonitrile gehen, mit Quecksilberoxyd behandelt, in Isocyanate über, z. B. Methylcarbylamin in Methylcarbonimid.[6])

Eine direkte Sauerstoffanlagerung erfolgt auch bei der Oxydation des Kakodyls zu Kakodylsäure.[7])

Eine eigentümliche Einwirkung haben Piloty und Ruff beobachtet, die das aus Nitroisobutylglycerin durch Reduction erhaltene Hydroxylamin mit Quecksilberoxyd behandelten. Bei dieser Oxydation entsteht unter Abspaltung einer Methylolgruppe das Oxim des Dioxyacetons.[8])

$$(CH_2OH)_3CNHOH \longrightarrow (CH_2OH)_2C{:}NOH.$$

Auf die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe wirkt Quecksilberoxyd und seine Salze in saurer Lösung so ein, dass sich Quecksilberketonverbindungen bilden, die dann unter Abscheidung der Ketone zerfallen. Allylen z. B. gibt Aceton.[9])

Tafel oxydierte Tetrahydrochinolin mittels Quecksilberacetat in Chinolin.[10])

---

1) E. Fischer, A. 190, 167.
2) Curtius und Guedenfeld, B. 28, 2346.
3) E. Fischer, A. 190, 99.
4) Curtius, Lang, J. pr. Ch. 44, 559.
5) Curtius, B. 22, 2162.
6) Gautier, A. 149, 313.
7) Bunsen, A. 46, 2.
8) B. 30, 1656.
9) Kutscheroff, B. 14, 1540; B. 17, 13.
10) B. 25, 1621.

Silberverbindungen.

Bei Piperidin und Conyrin erwies sich Silberacetat als das brauchbarere Wasserstoffentziehungsmittel.[1])

Mit Silbernitrat oxydierte Bladin Äthylidendicyanphenylhydrazin zu Phenylmethylcyantriazol.[2]) Silbersulfat war das einzige brauchbare Mittel, um Dihydromethylskatol und Dihydroskatol ihrer beiden Wasserstoffatome zu berauben.[3]) Häufiger wird Silberoxyd als Oxydationsmittel angewendet. Besonders geeignet scheint es zu sein, um von ungesättigten Aldehyden zu den entsprechenden Säuren zu gelangen. Acroleïn[4]), Crotonaldehyd[5]), Dihydrobenzaldehyd[6]), Cyclopentenaldehyd[7]) gaben die zugehörigen Säuren.

Zuckerarten (besonders Fruchtzucker) und ihnen nahestehende Körper liefern Glykolsäure.[8]) Ebenso Glycerin[8]), während Quecksilberoxyd aus Glycerin Glycerinsäure erzeugt.[9]) Übrigens hat Careneuve auch mittels Silberoxyd aus Glycerin Glycerinsäure gewonnen.[10])

Halogene.

Ein in der Zuckergruppe viel gebrauchtes Oxydationsmittel ist Brom. Glukonsäure[11]) und Galactonsäure[12]) werden am besten durch Oxydation von Glukose bezw. Galactose mittels Bromwasser dargestellt. Ruff gelang es, mittels Brom die Glukonsäure zu Arabinose abzubauen.[13]) Aus Glycerin erhielt E. Fischer Glycerose.[14]) Den einen Bestandteil der Glycerose, Dioxyaceton, bekam Piloty durch Behandeln des Dioxyacetoxims mit Brom.[15]) Die Behandlung einer

---

1) Tafel, B. 25, 1621.
2) B. 25, 185.
3) Claus, A. Spl. 2, 123.
4) Tafel, Kann, B. 27, 826.
5) Charon, C. v. 122, 533.
6) Einhorn, Eichengrün, B. 23, 2886.
7) Baeyer, H. Liebig, B. 31, 2108.
8) Kiliani, A. 205, 168; A. 205, 191; B. 16, 2414.
9) Börnstein, B. 18, 3357.
10) Bl. 1896, 1, 763.
11) Kiliani, A. 205, 182; B. 17, 1298.
12) Kiliani, B. 18, 1552; B. 13, 2307.
13) B. 31, 1575.
14) B. 20, 3385; B. 23, 2125; B. 21, 2634.
15) B. 30, 3161.

anderen stickstoffhaltigen Körperklasse, der Amide, mit Brom und Alkali führt zu um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminen. Diese Hofmann'sche Reaction hat für die Darstellung der Amine Bedeutung.[1]) In den höheren Reihen werden beträchtliche Mengen von Nitrilen gebildet; es ist hier besser, direkt unterbromigsaures Alkali zu verwenden.[2]) Auch in der Benzol- und Pyridinreihe lässt sich mittels Natriumhypobromit die Reaction durchführen. Phtalimid und Phtalaminsäure geben Anthranilsäure[3]); Hexahydroanthranilsäureamid[4]) gibt Hexamethylendiamin; Chinolinaminsäure Amidonikotinsäure.[5])

Hydrazoisobuttersäure und Hydrazinisobuttersäure verlieren, mit Bromwasser behandelt, ihren Stickstoff vollständig unter Bildung von Aceton bezw. dessen Bromsubstitute.[6])

Unterbromigsaures Natron war das einzige Mittel, Methylindol in Methylpseudoisatin zu verwandeln, allerdings auf dem Umweg über ein bromhaltiges Zwischenprodukt.[7])

Ebenso bot nur unterbromigsaures Natron die Möglichkeit, die aus dem Lacton erhaltene alkalische Lösung einer Äthylapocinchenoxysäure zu einer zweibasischen Säure, Chinolinphenetoldicarbonsäure, zu oxydieren. Kochende Salpetersäure, Kaliumchromat und Eisessig, Permanganat, Brom und Eisessig, wirkten kaum ein.[8])

Mittels Brom und Eisessig gelangte Feuton von einer Dioxyfumarsäure zu einer Dioxyweinsäure.[9])

Einhorn und Willstätter konnten durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Brom Δ^1-Tetra- und Hexahydroparatoluylsäure und Δ^1-Tetra- und Hexahydroterephtalsäure fast glatt in Paratoluylsäure bezw. Terephtalsäure überführen; o- und m-Hexahydrophtalsäuren gaben weniger zufriedenstellende Resultate.[10]) Bei früheren Versuchen Schotten's[11]), Hofmann's[12]), (Piperidin) Hofmann

---

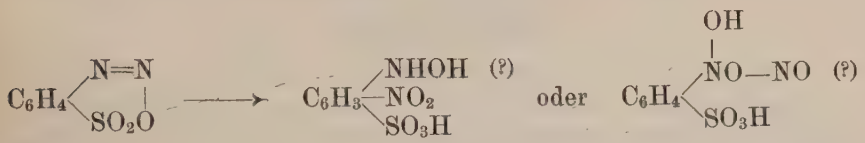
1) A. W. Hofmann, B. 14, 2725; B. 15, 407; B. 15, 752; B. 17, 1407; B. 17, 1920.
2) Hoogewerf und Dorp, Rec. Ar. ch. 6, 376.
3) Hoogewerf und Dorp, Rec. Ar. ch. 10, 6 (1891).
4) Einhorn, Bull, B. 29, 964.
5) Philips, A. 288, 258.
6) Thiele, Heuser, A. 290, 10.
7) E. Fischer, Hess, B. 17, 563.
8) Königs, B. 26, 717.
9) B. 28, R. 302.
10) A. 280, 88.
11) B. 15, 427.
12) B. 16, 586.

und Königs (Tetrahydrochinolin)[1]), Ladenburgs (Tropidin)[2]) und anderer waren bromierte Oxydationsprodukte erhalten worden.

Jod wirkt auf Phenylhydrazin so ein, dass Diazobenzolimid und Anilin entstehen.[3])

Chlor und chlorhaltigen Oxydationsmitteln haftet der Nachteil an, zugleich substituierend in die behandelten Körper einzugreifen.

Ries und Simon[4]) konnten mittels unterchlorigsaurem Natron p-Nitrotoluolsulfosäure zu p-Dinitrodibenzyldisulfosäure und zu Dinitrostilbendisulfosäure oxydieren; Rosenheim und Tafel[5]) erhielten damit aus p-Oxychinolin eine Pyridin- und Glycerin-β-Carbonsäure. Zincke[6]) konnte mittels Chlorkalk unter gleichzeitigen Austritt von Wasser vier Hydroxylgruppen an p-Diazobenzolsulfonsäure addieren.



Phenanthridin, das der Einwirkung von Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat widersteht, wird von Chlorkalklösung in Gegenwart eines Kobaltsalzes zu Phenanthridon oxydiert, ebenso Acridin zu Acridon.[7])

Unter den Oxydationen mit gleichzeitiger Substitution ist die Darstellung des Chlorals aus Alkohol wohl die wichtigste.[8]) Interessant sind die chlorhaltigen Oxydationsprodukte, die bei der Behandlung von Benzol und seinen Derivaten mit Chlor entstehen, wie z. B. Trichlorcyklopentendiolcarbonsäure aus Phenol mittels Chlor und Alkali.[9]) Durch Kaliumchlorat und Schwefelsäure wird der Benzolring zu β-Trichloracetylacrylsäure gespalten.[10]) Bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure bildet sich aus vielen aromatischen

---

1) B. 16, 736.
2) A. 217, 148.
3) E. Fischer, B. 10, 1335.
4) B. 30, 2618; Green und Wahl, B. 30, 3097.
5) B. 26, 1501.
6) B. 28, 2948.
7) Pictet und Patry, B. 26, 1964.
8) Liebig, A. 1, 189.
9) Hantzsch, B. 22, 2827.
10) Carius, A. 142, 131; Kekülé, Strecker, A. 223, 175.

Substanzen — Anilin, Phenol, Salicylsäure, p-Phenylendiamin u. a. — Tetrachlorchinon, Chloranil.[1]) Schreder wies in den Mutterlaugen, die bei der Oxydation der Gallussäure, der Salicylsäure und des Phenols zurückblieben, Isotrichlorglycerinsäure nach.[2])

Chloranil.

Chloranil dient selbst als Oxydationsmittel, namentlich um Leukobasen in Farbstoff überzuführen. Bei der Einwirkung auf secundäre und tertiäre Monamine werden Farbstoffe erhalten, z. B. Methylviolett aus Dimethylanilin.[3])

Chromylchlorid.

Ein chlorhaltiges Oxydationsmittel von spezifischer Wirkung ist das Chromylchlorid. Behandelt man einen die Methylgruppe enthaltenden aromatischen Kohlenwasserstoff mit Chromylchlorid, so entsteht eine Verbindung, welche durch Wasser unter Bildung eines Aldehyds zerlegt wird.[4]) Metaxylol z. B. gibt Metatoluylaldehyd[5]), Isopropylbenzol Hydratropaaldehyd neben Acetophenon[6]); bei gleichzeitigem Vorhandensein mehrerer Seitenketten, wie z. B. in Paracymol, findet im Gegensatz zu anderen Oxydationsmitteln zunächst Oxydation der längeren Seitenkette statt unter Bildung von p-Tolylhydratropaaldehyd.[7])

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe werden in gechlorte Ketone übergeführt, Pentan z. B. in gechlortes Methylisopropylketon.[8])

Aus Benzol wurde Benzochinon, aus Nitrobenzol Nitrobenzochinon, aus Nitrotoluol Nitrotoluchinon[9]), aus o-n-p-Bromtoluol o-n-p-Brombenzaldehyd[10]) erhalten.

---

1) Litteratur siehe Meyer und Jacobson, Lehrb. II. 448.
2) A. 177, 282.
3) Meister, Lucius und Brüning, B. 13, 212.
4) Etard, A. ch. (5) 22, 218; Bornemann, B. 17, 1463.
5) Bornemann, B. 17, 1463.
6) Miller und Rohde, B. 24, 1358.
7) Richter, Schückner, B. 17, 1931; Errera, B. 23, 58; Miller, Rohde, 23, 1075.
8) Etard, Bl. 29, 229.
9) Etard, A. ch. (5) 22, 270.
10) Wörner, B. 29, 153.

Henderson und Campbell bekamen aus Nitrobenzol kein Nitrochinon.[1])

Nitrobenzol.

Nitrobenzol dient als Oxydationsmittel bei der Fuchsindarstellung, wo es früher gebrauchte Mittel, wie Azobenzol, Zinnchlorid, Quecksilbernitrat, Kupferoxyd, Arsensäure u. a. verdrängt hat.[2])

Die Synthese des Chinolins aus Anilin und Glycerin mittels Schwefelsäure[3]) wurde von Seraup durch Hinzufügen von Nitrobenzol verbessert.[4]) Das Nitrobenzol hat hier den Zweck, den bei der Reaktion abgespaltenen Wasserstoff, durch dessen reduzierende Wirkung Nebenprodukte erzeugt werden, unschädlich zu machen.

Salpetrige Säure.

Oben wurde die Aufspaltung des Benzolkernes durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation erwähnt. Bei einzelnen Derivaten ist Aufspaltung durch gelinde Oxydation mit salpetriger Säure möglich.

Brenzkatechin[5]) und Protokatechusäure[6]) führten zu Carboxytartronsäure (Tetraoxybernsteinsäure). Dieselbe Säure erhielt in sehr guter Ausbeute Herzig aus Guajakol. Daneben werden Nitroprodukte gebildet, aus denen aber keine Tetraoxybernsteinsäure gewonnen werden kann; die Nitrokörper stellen also keine Zwischenprodukte dar.[7])

Weselsky und Benedict[8]) haben Dinitrosoresorcindiäthyläther, Benedict und Hübel[9]) Dinitrosoresorcin mittels salpetriger Säure in die entsprechenden Nitroverbindungen übergeführt.

Wallach[10]) oxydierte damit Chloral zu Trimethylessigsäure,

---

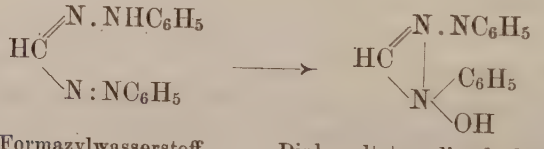
1) B. 23, R. 497.
2) Coupier, J. 1869, 1162; Brüning, B. 6, 25; Lang, B. 18, 1918.
3) Königs, B. 13, 912.
4) B. 13, 2086.
5) Barth, Mo. 1, 869.
6) Gruber, Wien, Acad. Bd. 79, II. Januarheft 1879; B. 12, 514; Kekulé, A. 221, 230.
7) Mo. 3, 832.
8) Mo. 1, 897.
9) Mo. 2, 323.
10) B. 5, 256.

Hantzsch[1]) Hydrokollidindicarbonsäureester zu Kollidindicarbonsäureester, Nietzki und Steinmann[2]) Pyrogallol zu Purpurogallin, Bernthsen und Bender[3]) Methylhydrophenylacridin zu Methylphenylacridiniumoxydhydrat.

Für die Oxydation der Dioxime, deren Verlauf im Abschnitt über Ferricyankalium geschildert ist, empfiehlt Beckmann[4]) salpetrige Säure, womit er bei α- und β-Benzyldioxim grössere und reinere Ausbeuten erzielte, als mittels Ferricyankalium. Dasselbe war bei α- und β-Benzaldioxim der Fall, welche Acobenzenylhyperoxyd liefern.

Amylnitrit.

Hydrazone werden bei der Oxydation mit Amylnitrit zu Hydrotetrazonen verbunden, z. B. Benzalphenylhydrazon zu Dibenzaldiphenylhydrotetrazon.[5]) Amylnitrit ist auch zur Oxydation der Osazone dem früher benutzten Eisenchlorid vorzuziehen. Aus Formazylverbindungen entstehen mittels Amylnitrit Tetrazoliumhydroxyde.[6])



Formazylwasserstoff. Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

Bleioxyd.

Eine analoge Stickstoffverbindung tritt beim Destillieren von o-Semidinen über erhitztes Bleioxyd ein, wobei Azine entstehen; Amidodiphenylamin z. B. gab Phenazin[7]); o-Amidodiphenylmethan lieferte Acridin.[8])

---

1) A. 215, 21.
2) B. 20, 1278.
3) B. 16, 1817.
4) B. 22, 1588.
5) Pechmann, B. 26, 1045.
6) Pechmann, B. 27, 2920.
7) O. Fischer, Heiler, B. 26, 383.
8) O. Fischer, Schütte, B. 26, 3086.

Königs erhielt mittels Bleioxyd aus Allylanilin Chinolin[1]), Wreden und Znatowics[2]) aus Isobutylbenzol Naphtalin; van Dorp[3]) aus Benzyltoluol Anthracen, aus Benzol Diphenol, aus Toluol Stilben.

Bei Phenolen tritt unter gleichzeitiger Anhydrisierung Verknüpfung zweier Kerne ein; Phenol z. B. gibt Diphenylenoxyd, Naphtol Dinaphtylenoxyd[4]), Naphtol und Phenol Phenylennaphtylenoxyd[5]) u. s. w.

Sauerstoff.

Zu ähnlichen Oxydationen genügt manchmal auch schon der Sauerstoff der Luft; α-Naphtol z. B. lieferte auch α-Dinaphtylenoxyd, als es 16 Stunden lang unter Luftzutritt in Sieden erhalten wurde.[6])

Weidel[7]) leitete über ein Gemisch von salzsaurem Chinolin und Chinolin in Gegenwart von platiniertem Asbest trockenen Sauerstoff und erhielt so Py-α-Py-Dichinolyl. Chinolin und Anilin, Chinolin und Toluidin[8]), Paraxychinolin und Anilin[9]) gaben analoge Verbindungen.

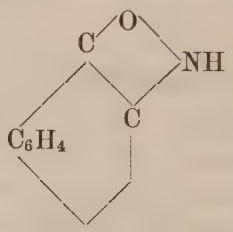
Walter[10]) destillierte die Dämpfe von Toluol, Phenol und anderen Substanzen über Kupferspiralen, Eisen- oder Vanadinasbest. Toluol lieferte so Benzaldehyd, Benzoësäure, Anthrachinon, Phenol, Diphenylenoxyd u. a. Er war dazu angeregt durch die Darstellung des Formaldehyds aus Methylalkohol, dessen Dämpfe A. W. Hofmann[11]) und Tollens[12]) über Platin, Löw[13]) über Kupfer leiteten. Auch Löw hatte schon die Bildung von Aldehyden bei der Destillation verschiedener Körper, wie Äther, Ester, Kohlenwasserstoffen, ja sogar Basen über Kupfer beobachtet und z. B. aus Toluol Benzaldehyd, aus Äthylamin Acetaldehyd erhalten.[14])

---

1) B. 12, 453.
2) B. 9, 1606.
3) B. 6, 753.
4) Graebe, A. 174, 190; B. 7, 396.
5) Graebe, A. 209, 132.
6) Merz, Weith, B. 14, 196.
7) Weidel, B. 16, 422; B. 19, R. 756; B. 20, R. 326.
8) Weidel, Bamberger, B. 21, R. 430.
9) Weidel, Georgiwics, B. 21, R. 432.
10) J. pr. Ch. 51, 107.
11) A. 145, 358.
12) B. 16, 917; B. 19, 2133.
13) J. pr. Ch. 33, 323.
14) Löw, J. pr. Ch., B. 33, 323.

A. W. Hofmann bekam die grösste Ausbeute an Hexametoxylaurin aus Pyrogalloldimethyläther und Methylpyrogalloldimethyläther, indem er die Natriumsalze dieser Verbindungen bei Luftzutritt schmolz.[1])

In der Kälte konnten Liebermann und Jacobson[2]) β-Amidonaphtol durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferlösung und Luft in ein Imidooxynaphtalin von der Konstitution:



überführen. Ganz derselbe C—N—O-Ring entsteht aus der 4-Sulfosäure des 1,2-Naphtols und selbst 1(OH)2(SO_3H)4-Amidonaphtol und andere Sulfosäuren lassen sich in alkalischer Lösung mit Luft offenbar in ähnlicher Weise oxydieren.[3])

Aromatische Polyamine gehen durch Einwirkung von Luft in Phenazine über, z. B. Tetraamidobenzol in Tetraamidodiphenazin.[4]) Uroxansäure[5]) wurde bis vor Kurzem durch Stehenlassen von alkalischer Harnsäurelösung an der Luft gewonnen [Sandwik[6]) hat sie jetzt auch durch Oxydation mit Permanganat erhalten].

Benzaldehyd, mit Essigsäureanhydrid und Sand gemischt, gibt beim Stehen an der Luft Benzoylsuperoxyd.[7])

Wurtz[8]) konnte mittels Platinschwarz Propylglykol zu Milchsäure oxydieren.

Elektrolyse.

Milchsäure, der Elektrolyse unterworfen, zerfällt in Kohlensäure und Aldehyd.[9]) Dieses Verhalten zeigen verschiedene α-Oxysäuren.

---

1) B. 12, 1377.
2) A. 211, 55.
3) Reverdin und La Harpe, B. 25, 1400.
4) Nietzki, Müller, B. 22, 447; B. 22, 3039.
5) Städeler, A. 78, 286; Strecker, A. 155, 177; Neucki, Sieber, J. pr. Ch. 24, 503.
6) B. 27, 887, B. 28, 474.
7) Erlenmeyer, B. 27, 1960.
8) A. 105, 205.
9) Kolbe, A. 113, 244.

Glykolsäure wurde zu Formaldehyd oxydiert, α-Oxybuttersäure zu Propionaldehyd, α-Oxyisobuttersäure zu Aceton, Phenylmilchsäure zu Benzaldehyd, Äpfelsäure zu Acetaldehyd. Bei Dioxysäure schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl fort; Glycerinsäure lieferte Formaldehyd, Phenylglycerinsäure Benzaldehyd. Zur Darstellung von Aldehyden ist die Methode wegen der sehr schlechten Ausbeute nicht geeignet.[1])

Wichtig auch für die Darstellung ist die Synthese zweibasischer Säuren mittels Elektrolyse geworden. Brown und Walker[2]) gelangten durch Elektrolyse der Salze von Estern zweibasischer Säuren zu Estern höherer Homologe derselben, von Äthylkaliummalonat zum Diäthylester der Bernsteinsäure, in derselben Weise von Bernsteinsäure zu Adipinsäure[3]), von Adipinsäure zu Sebacinsäure, von Glutarsäure zur Korksäure, von Korksäure und Sebacinsäure zu zwei neuen Säuren der Malonsäurereihe; Di- und Tetraalkylderivate der Bernsteinsäure[4]) stellten sie ebenso dar.

Eine gleichzeitige Oxydation und Reduktion tritt bei der Elektrolyse aromatischer Nitrokörper in Schwefelsäurelösung ein, wobei die Nitrogruppe in die Amidogruppe, das zur Amidogruppe in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom in Hydroxyl übergeht; Nitrobenzol z. B. gibt Amidophenol, Nitrozimmtsäure Amidocumarin, o-Nitrochinolin-o-Aminoana Oxychinolin.[5]) In derselben Weise werden Nitraniline und Paranitrosoalkylaniline durch den elektrischen Strom in Diamidophenole übergeführt.[6]) Intermediär entstehen Hydroxylaminderivate.

Aus $\alpha^1\alpha^4$-Dinitronaphtalin wurde Dioxynaphtochinon gewonnen.[7]) Elbs[8]) erhielt aus p-Nitrotoluol Nitrobenzylalkohol, Hülpern[9]) aus Azobenzol Tetraoxyazobenzol, Gattermann und Friedrichs[10]) aus Benzol in alkoholischer Lösung Hydrochinon, Liebemann[11]) aus Hydrochinon Chinhydron.

---

1) Miller, Hofer, Moog, Fraas B. 27, 467.
2) A. 261, 110.
3) Vgl. Miller, Hofer, B. 28, 2429.
4) A. 274, 41.
5) Gattermann, B. 26, 1844; B. 26, 2810; B. 27, 1927.
6) Farbenfabriken Bayer & Co., D. R. P. 78829.
7) Bad. An. u. Sodafabrik D. R. P. 79406.
8) Z. f. El. 2, 522.
9) Z. f. El. 4, 89.
10) B. 27, 1942.
11) Z. f. El. 2, 497.

Mangansuperoxyd.

Mangansuperoxyd ist ein vielseitig verwendbares Oxydationsmittel, wird aber wenig mehr benützt, weil es in den meisten Fällen durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden kann. In der Darstellung der Aldehyde, Ketone und Chinone ist es meist durch Chromsäure verdrängt worden. In anderen Fällen leistet Bleisuperoxyd dieselben oder bessere Dienste.

Bleisuperoxyd.

Auch Bleisuperoxyd wurde früher allgemeiner verwendet als jetzt. Es ist ein ziemlich mildes Oxydationsmittel. Chinasäure wird z. B. von Mangansuperoxyd zu Chinon[1]), von Bleisuperoxyd nur bis zu Hydrochinon[2]) oxydiert. Anthracen gibt mit den meisten Oxydationsmitteln Anthrachinon, während mittels Bleisuperoxyd Überführung in β-Oxyanthranol möglich ist.[3]) Zur Oxydation von Leukobasen ist Bleisuperoxyd ein brauchbares Mittel.

Lauth[4]) hat zu Oxydationsversuchen über Azokörper Bleisuperoxyd gewählt. Die Stickstoffgruppe wird in der Weise gespalten, dass einerseits eine Diazoverbindung, andererseits ein Chinon entsteht; Azobenzolnaphtol z. B. spaltet sich in Diazobenzolsulfat und Naphtochinon.

Königs[5]) bekam aus Äthylapocinchen durch Oxydation mit Bleisuperoxyd (oder besser mit Mangansuperoxyd) ausser Äthylapocinchensäure ein Keton und eine Oxysäure; aus Äthylhomapocinchen ausser Äthylhomapocinchensäure ein Keton und Chinchoninsäure. Liebig und Wöhler[6]) haben Harnsäure mit Bleisuperoxyd zu Allantoin oxydiert. Liebig wählte Bleisuperoxyd, weil das Blei durch einfache Mittel wieder aus den Untersuchungen zu entfernen ist. Sonst führen Braunstein[7]), Ferrycyankalium[8]), Ozon[9]), Chamäleonlösung[10]), ebenso zum Ziel. Bei der Oxydation vieler organischer

1) Woskresensky, A. 27, 257.
2) Hesse, 114, 292.
3) Schulze, B. 18, 3037.
4) C. v. 112, 15, 12.
5) B. 26, 715.
6) A. 26, 245.
7) Wheeler, Z. 1866, 746.
8) Schlieper, A. 67, 219.
9) Gorup, Besanez, A. 110, 94.
10) Neubauer, A. 99, 217; Claus B. 7, 227.

Verbindungen wie Leim, Kässtoff, Albumin, Fibrin mit Braunstein wird als eines der konstantesten Produkte Valeronitril erhalten. Das Valeronitril verdankt sein Entstehen der Oxydation des Leucins, das mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure destilliert in Kohlensäure und Valeronitril zerfällt. Durch Bleisuperoxyd wird Leucin in anderer Weise zersetzt, es entsteht neben sehr wenig Valeronitril hauptsächlich Butyraldehyd.[1])

Einige andere Oxydationsmittel haben wenig Eingang in die Praxis gefunden. Eine nähere Besprechung derselben würde daher lediglich auf eine Aufzählung einzelner Fälle hinauslaufen, die einen Schluss auf allgemeine Wirkungsweisen kaum gestatten. Es seien daher nur kurze Notizen und Beispiele über einige derselben angeführt.

Zur Wasserstoffentziehung haben gedient: Schwefel. Tetraphenyläthylen aus Diphenylmethan;[2]) Dichinaldyl[3]) aus Chinaldin.

Aluminiumchlorid. Methylen-o-Diphenylenoxyd aus Phenol[4]); Tetramethylbenzidin aus Dimethylanilin.[5])

Antimonchlorid. Diphenyl aus Benzol.[6])

Zinnchlorid. Diphenyl aus Benzol.[7])

Nitrosodimethylanilin. Di-p-tolyldiamidodinaphtyl aus p-Tolyl-β-naphtylamin.[8])

Zu anderen Oxydationen werden verwendet:

Uranoxyd (Kohlensäureabspaltung). Propionsäure aus Bernsteinsäure; Buttersäure aus Brenzweinsäure; Ameisensäure aus Oxalsäure[9]); Propan aus Buttersäure.[10])

Ozon. Ozobenzol aus Benzol[11]); Aldehyde R—CHO aus Engenol und anderen Körpern der Formel: R—CH=CH—CH_3.[12])

Bariumsuperoxyd. Benzoylsuperoxyd aus Benzoylchlorid.[13])

---

1) Liebig, A. 70, 313.
2) Ziegler, B. 21, 780.
3) Miller, B. 21, 1828.
4) Merz, Weith, B. 14, 187.
5) Girand, B. 22, R. 664.
6) Smith, B. 10, 1602.
7) Aronheim, B. 9, 1898; Smith, B. 12, 772.
8) Witt, B. 21, 726.
9) Seecamp, A. 122, 113; A. 133, 253.
10) Wisbar, A. 262, 235.
11) Renard, C. v. 120, 1777; C. v. 121, 651.
12) B. 29, R. 249; 812; Otto Varley.
13) Lippmann, Mo. 5, 561.

Natriumsuperoxyd. Nitrobenzol aus Anilin.[1])

Kaliummanganat. Phtalsäure und Phtalonsäure aus Naphtalin[2]); o-Sulfaminbenzoësäure aus o-Toluolsulfamid.[3])

Ammonium- und Kaliumpersulfat (aus Phenolen mit unbesetzter Parastellung Oxyphenole). Hydrochinon aus Phenol[4]); Nitrohydrochinon aus Nitrophenol.[5])

Kaliumjodat. Oxywrightin aus Wrightin.[6])

Natronkalk (Säuren aus Alkoholen). Essigsäure aus Alkohol[7]); Cerotynsäure aus Cerylalkohol[8]); Melissinsäure aus Myricylalkohol.[9])

Eisenoxydhydrat. Oxydation von Leukobasen.[10])

Hydroxylaminchlorhydrat. Pentoxim der Leukonsäure aus Krokonsäure[11]); Chinondioxim aus Hydrochinon[12]); Phenylbenzoyläthyläther aus Triphenylvinylalkohol.[13])

Platinchlorid. Opiansäure aus Hydrastin.[14])

Phosphorpentachlorid. Brenztraubensäureanilid aus Milchsäureanilid; Brenztraubensäuretoluidid aus Milchsäuretoluidid.[15])

---

1) O. Fischer, Trost, B. 26, 3083.
2) Tscherniac, B. 29, R, 331.
3) Fahlberg, List, B. 21, 243.
4) Schering, Fabrik B. 28, 666.
5) Elbs, J. pr. Ch. 48, 179.
6) Warreke, Ar. 1888, 281.
7) Dumas, Stas A. 35, 133.
8) Stürcke, A. 223, 293.
9) Pieverling, A. 183, 350.
10) D. R. P. 19, 484.
11) Nietzki und Benekiser, B. 19, 303.
12) Nietzki, Kehrmann, B. 20, 613.
13) Biltz, B. 29, 2080.
14) Schmidt, Wilhelm, Ar. 1888, 350.
15) Bischoff, Walden, A. 279, 74.

Theoretischer Teil.

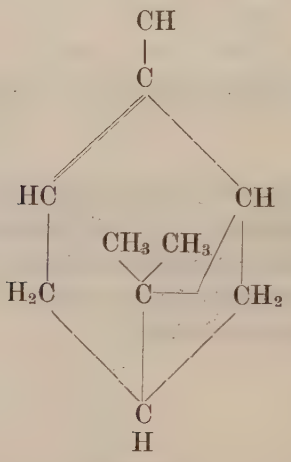
Einer der grössten Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie besteht nach Baeyer[1]) in der Erkenntnis, dass das Hydroxyl im Terpineol nicht in 4, sondern in 8 steht, wenn man die Kohlenstoffatome des Hexahydrocymols nach der stets von Baeyer gebrauchten Nummerierung bezeichnet.

G. Wagner[2]) hat zuerst diesen Satz mit Bestimmtheit ausgesprochen. G. Wagner hat sodann die Konsequenzen daraus gezogen und unter anderm neue Formeln für das Carvon, Dihydrocarvon und das Pinen abgeleitet.[3])

Tiemann und Semmler haben darauf in einer Reihe von Abhandlungen den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der

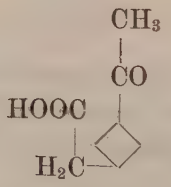
1) B. 29, 3.
2) B. 27, 1652.
3) B. 27, 2270.

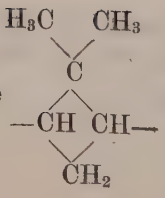
Wagner'schen Formeln in betreff des Terpineols, Terpins, Limanens, Carvons und Hydrocarvons beigebracht, fanden die Pinenformel desselben aber nicht in Übereinstimmung mit ihren Experimentaluntersuchungen. Baeyer zeigte nun, dass sich das Pinen im Gegensatz zu den Versuchen der genannten Forscher bei der Oxydation genau so verhält, wie man es nach der Wagner'schen Formel erwarten sollte. Ein Körper von der Formel



Pinen

musste von Permanganat an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt werden. Baeyer erhielt nun bei der Behandlung mit Permanganat aus Pinen eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ (α-Pinonsäure), welche offenbar das gewünschte Spaltungsprodukt darstellt.



(Die Gruppe 

möge durch ◇ angedeutet werden.)

Als Ketonsäure erwies sich dieselbe durch ihre Fähigkeit, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin die entsprechenden Verbindungen einzugehen; der Gruppierung CH_3CO entsprach die Oxydation der α-Pinonsäure durch Brom und Alkali zu einer zweibasischen, um ein Kohlensoffatom ärmeren Säure, der Pinsäure $CO_2H—CH_2$◇$COOH$. Zur weiteren Aufklärung der Konstitution war eine Fortsetzung des Abbaues geboten. Die ausserordentliche Beständigkeit der Pinsäure — sie kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht werden — liess einen direkten Abbau durch Oxydation als ein missliches Unternehmen erscheinen. Es wurde daher versucht, ein Hydroxyl in dieselbe einzuführen, um sie dadurch reaktionsfähiger zu machen.

Durch Bromieren der Pinsäure und nachfolgende Verseifung der Monobrompinsäure gelang es, eine Oxypinsäure zu erhalten. Die Erwartung, dass diese Oxysäure der Oxydation leicht zugänglich sein würde, hat sich bestätigt. Es wurde entweder ein um ein Kohlenstoff ärmeres Aldehyd oder die dazu gehörige Säure gebildet. Damit war bewiesen, dass die erhaltene Oxysäure eine α-Oxysäure war und die Pinsäure daher die Gruppe CH_2COOH enthalten musste.

CO_2H◇CH_2CO_2H Oxypinsäure.

CO_2H◇$CHOHCO_2H$ Pinsäure.

CO_2H◇CHO Aldehyd der Norpinsäure.

CO_2H◇CO_2H Norpinsäure.

Bei der Oxydation der Oxypinsäure stellte sich nun heraus, dass durchaus nicht alle Oxydationsmittel in gleicher Weise für diesen Zweck geeignet waren. So griff Salpetersäure die Oxypinsäure sehr wenig an, während die Chromsäure allerdings etwas Norpinsäure lieferte, den grössten Teil der Oxypinsäure aber weiter oxydierte. In dem Bleisuperoxyd fand sich nun ein Mittel, die Oxypinsäure fast quantitativ in den Aldehyd der Norpinsäure überzuführen. Dieser Erfolg musste zu der Frage anregen, ob Bleisuperoxyd ganz allgemein auf α-Oxysäure in der Weise einwirkt, dass unter Abspaltung von CO_2 die um ein Kohlenstoff ärmeren Aldehyde oder Ketone, eventuell auch die entsprechenden Säuren entstehen.

Diese Reaktion der α-Oxycarbonsäure ist an sich nichts neues und kann mit den verschiedensten Oxydationsmitteln ausgeführt werden. Liebig oxydierte z. B. mit Braunstein Milchsäure[1]) und Apfelsäure[2]) zu Acetaldehyd, Mandelsäure mit Braunstein zu Benzaldehyd, mit Salpetersäure zu Benzoësäure.[3]) Ley und Popoff[4]) wandten Kaliumbichromat und Schwefelsäure an; Isopropyloxyessigsäure gab so Isobutyraldehyd und Isobuttersäure. Erlenmeyer[5]) erreichte mit verdünnter, Pechmann[6]) mit konzentrierter Schwefelsäure denselben Effekt. Aus Zitronensäure z. B. entstand bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure Acetondicarbonsäure. Zincke[7]) oxydierte mit Chlor, unterchlorigsaurem Natron, Chlorkalk etc., Körper wie γ-γ-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure zu den entsprechenden Ketonen, hierzu γ-γ-Hexachlorketo-R-penten. Ruff[8]) gelang der Abbau der Glukonsäure zu Arabinose bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Eisen oder von Brom und Bleicarbonat. Mit Kaliumpermanganat behandelt, lieferte Diphenylenglykolsäure Diphenylenketon.[9]) Auch bei der Electrolyse zerfallen die α-Oxysäuren bezw. ihre Salze in derselben Weise, z. B. α-Oxybuttersäure in Propionaldehyd und Kohlensäure.[10])

Einer allgemeinen Anwendung sind jedoch alle genannten Reagentien nicht fähig; die einen teilen mit der Salpetersäure den Fehler, oft zu versagen, wie MnO_2, die anderen mit der Chromsäure den Fehler, gleich weiter zu oxydieren, oder auch gleichzeitig an anderen Stellen anzugreifen, wie Permanganat. Bei der Anwendung von PbO_2 stellten sich Misserfolge in beiden Richtungen ein. Auf α-Oxyasdimethylbernsteinsäure[11]) wirkte z. B. PbO_2 kaum ein; Glukonsäure dagegen wurde weiter als bis zur Pentose abgebaut. Die Misserfolge scheinen aber ziemlich vereinzelt dazustehen; die meisten untersuchten Fälle gaben das gewünschte Resultat. So erhielt Baeyer aus Oxy-

---

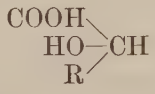
1) Ib. 1849, 312.
2) A. 113, 15.
3) A. 18, 321.
4) B. 7, 732; B. 10, 230.
5) B. 10, 634; B. 14, 1319.
6) A. 261, 151.
7) B. 23, 2202; B. 27, 563; B. 27, 733.
8) B. 31, 1573.
9) Anschütz, Japp, B. 11, 212.
10) Miller.
11) Baeyer, B. 30, 1963.

pinsäure den Halbaldehyd der Norpinsäure[1]), Villiger aus Nopinsäure Nopinon[2]); Baeyer aus Dioxysebacinsäure den Doppelaldehyd der Korksäure.[3]) Willstätter[4]) benützte diese Methode, um Ecgonin zu Suberon abzubauen. Herr Geheimrat A. von Baeyer und ich unterwarfen die Dioxykorksäure der Einwirkung von Bleisuperoxyd; es scheint hierbei der Doppelaldehyd der Adipinsäure gebildet zu werden, der aber sofort in Kondensationsprodukte übergeht. α-Oxyisovaleriansäure gab Isobutyraldehyd. Einige von mir angestellte Versuche in der Zuckergruppe lassen darauf schliessen, dass auch Glykole und Oxyaldehyde in derselben Weise von Bleisuperoxyd oxydiert werden. Dadurch wäre die Verwendbarkeit von Bleisuperoxyd zum Abbau noch weiter vermehrt, da durch Anlagerung von Hydroxylen an Doppelbindungen leicht Glykole zu erhalten sind. Tiemann hat diese Methode bereits unter Verwendung von Chromsäure als Abspaltungsmittel durchgeführt. Bleisuperoxyd dürfte auch hier in vielen Fällen ein geeigneteres Oxydationsmittel als Chromsäure sein.

Ehe wir indessen auf diese letzten Arbeiten näher eingehen, ist es vielleicht von Interesse zu erörtern, in welcher Weise wohl diese Oxydation der α-Oxysäuren vor sich geht. Wir können hier die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure ausser Acht lassen, die wahrscheinlich nicht oxydierend, sondern wasserentziehend eingreift, $=COH—COOH—H_2O=CO + CO_2$. In den anderen Fällen ist es jedoch die oxydierende Kraft der angewandten Mittel, welche die Zerlegung herbeiführt. Man kann sich dieselbe entweder gleichzeitig die benachbarten Kohlenstoffatome angreifend denken, oder man nimmt an, der Angriff richte sich zuerst auf ein Kohlenstoffatom allein. Betrachten wir zunächst die α-Oxysäuren mit secundärer Carbinolgruppe, so fällt sofort ein Wasserstoffatom auf, das offenbar ganz besonders dem Angriff ausgesetzt ist. Vor allem übt die Carboxylgruppe einen lockernden Einfluss auf benachbarte Wassertoffatome aus. Bei Bromierung z. B. wird immer gerade in der dem Carboxyl benachbarten Methylengruppe ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Noch auffälliger ist dieser Einfluss bei Körpern wie Malonsäure oder Acetessigester, wo die Wasserstoffatome, die sich an einem zwischen

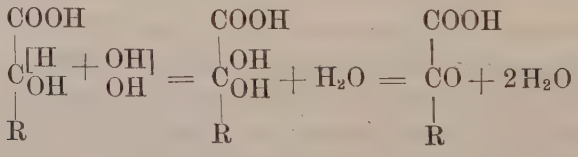
1) B. 29, 1909.
2) B. 29, 1927.
3) B. 38, 1963.
4) B. 31, 2507.

zwei —CO— - Gruppen liegenden Kohlenstoffatom befinden, gegen Metalle austauschbar werden. Auch die grosse Neigung des Acetaldehyds CH_3COCH_3CHO und der Formylessigsäure $C_2H_5CO_2—CH_2—CHO$ zur Wasserabspaltung unter Ringbildung beruht wohl auf diesem Einfluss. Ferner ist die Belastung des Kohlenstoffatoms mit Hydroxyl ein oxydationsbegünstigendes Moment. Während Kohlenwasserstoffe sehr schwer oxydierbar sind, geht nach Einführung von Hydroxyl die Oxydation leicht von statten. Endlich kann auch das Wasserstoffatom der Gruppe



als tertiäres aufgefasst werden. Die tertiären Wasserstoffatome werden aber besonders leicht oxydiert. So sind bekanntlich von den gesättigten Körpern nur die mit tertiärem Wasserstoff der Hydroxylierung direkt zugänglich. Man kann also vielleicht vermuten, dass zunächst das tertiäre Wasserstoffatom den Angriffspunkt für die Oxydation bietet.

Die Art, in welcher dasselbe angegriffen wird, hängt möglicherweise von der Natur des Oxydationsmittels ab. Kaliumpermanganat lagert an ungesättigte Körper direkt HO an. Stellt man sich nun das Hydroxyl HO ganz allgemein als oxydierendes Agens bei Oxydationen mit alkalischer Permanganatlösung vor, so würde wohl bei der Oxydation der α-Oxysäuren ein Hydroxyl mit dem tertiären Wasserstoff als Wasser aus- und an seine Stelle ein zweites Hydroxyl eintreten. Da aber zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom nicht bestehen können, muss sich unter Wasserstoffabspaltung eine Ketonsäure als Zwischenprodukt bilden.



In der That konnte aus Milchsäure Brenztraubensäure [1]), aus α-Oxybuttersäure Propionylameisensäure [2]) bei vorsichtiger Oxydation

---

1) Beilstein, Wiegand, B. 17, 840.
2) Aristow, Demjanow, B. 20, R. 697.

mit Permanganat erhalten werden. Woher diese Hydroxyle kommen, ist eine weitere Frage. Bei alkalischen Oxydationsmitteln liefert sie möglicherweise das Alkali, z. B.: $KMnO_4 + KOH = K_2MnO_4 + OH$. Dafür spricht, dass zu direkten Hydroxylierungen fast immer alkalische Oxydationsmittel genommen werden müssen. Man kann aber auch das Wasser als Ursprung der Hydroxyle ansehen. Dann lässt sich die Hypothese, dass Hydroxyle das oxydierende Agens bilden, auf alle Oxydationsmittel übertragen. Die Hydroxyle können aus dem Wasser entweder durch Reduktion oder durch Oxydation gebildet werden. Im ersten Fall würde der Sauerstoff der Oxydationsmittel das Wasser in folgender Weise zersetzen:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big[\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O\Big] = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} + H_2O;$$

die zu oxydierende Substanz würde sich dieser Hydroxyle bemächtigen. An sich vermögen zwar die oxydablen Körper das Wasser nicht zu zerlegen, wohl aber, wenn sie durch eine in entgegengesetzter Richtung wirkende Kraft unterstützt werden, nämlich durch die Affinität des Sauerstoffs der Oxydationsmittel zu den Wasserstoffatomen des Wassers. Hier wäre das eigentliche Oxydationsmittel, das Wasser, und die Rolle der anderen Oxydationsmittel bestände nur in der Bildung des freiwerdenden Wasserstoffs. Diese von G. Wagner herrührende Anschauung hat lange vor ihm schon Traube ausgesprochen und ausführlich begründet. Traubes Untersuchungen erstrecken sich jedoch auf anorganische Substanzen und auf gasförmigen Sauerstoff als Oxydationsmittel. Da aber an die Stelle der anorganischen ebenso gut organische, und an Stelle des gasförmigen Sauerstoffs ebenso gut der Sauerstoff der Oxydationsmittel gesetzt werden kann, lassen sich die verschiedenen Ansichten, die sich über diese Art der Oxydation gebildet haben, ganz gut auch auf die Vorgänge bei der Oxydation organischer Körper übertragen; es ist schon deshalb nötig, diese Arbeiten hier hereinzuziehen, weil bei diesen Oxydationen Körper gefasst werden können, die für manche Fragen entscheidend sind und deren Bestehen bei Anwesenheit von anderen Oxydationsmitteln unmöglich ist. Ein solcher Körper ist das Wasserstoffsuperoxyd. Um aber dessen Bedeutung beurteilen zu können, müssen wir zuerst die Ansichten kennen lernen, welche durch Traubes Arbeiten widerlegt wurden.

Eine der ältesten Oxydationshypothesen ist diejenige Schönbeins[1]), die annimmt, dass jeder Körper, der sich mit Sauerstoff verbindet, dieses Gas allemal vorher in zwei Modifikationen umwandele, zur Hälfte in das überaus aktive Ozon, zur anderen Hälfte in das mehr passive Antozon. Mit dem ersten verbindet sich der oxydable Körper meist sofort selbst, während der letztere bei Gegenwart von Wasser an dieses tritt und Wasserstoffsuperoxyd bildet. Körper, die ozonartigen Sauerstoff enthalten, nennt er Ozonide, z. B. die Übermangansäure, das Blei- und das Mangansuperoxyd; Antozonide solche Körper, die, wie Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd, das weniger aktive Antozon enthalten. Loew[2]) schrieb die Wirkung des Antozons freien Sauerstoffatomen zu; er unterschied ebenfalls drei Arten von Sauerstoff: gewöhnlichen, Ozon und Sauerstoff im Zustand freier Atome. Brodie und Clausius[3]) erklärten einige Oxydationsvorgänge durch die Annahme, dass das Sauerstoffmolekül aus zwei entgegengesetzt polarisierten Atomen bestehe. Sehr viel später griffen van t'Hoff[4]) und Jorissen[5]) auf diese Annahme zurück.

Wie man sieht, stützen sich diese Theorien alle auf eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls. Nun hat sich ergeben, dass in allen von diesen Forschern untersuchten Fällen Wasserstoffsuperoxyd auftritt. Wenn thatsächlich die Oxydation durch Spaltung der Sauerstoffmoleküle erfolgt, ist die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds nur durch eine Oxydation des Wassers zu erklären.

$$O\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + O = \begin{matrix}OH\\|\\OH\end{matrix}$$

Nun legte aber Traube dar, dass Wasserstoffsuperoxyd niemals durch Oxydation von Wasser entstehen kann. Damit waren diese Theorien widerlegt. Und damit war auch die zweite schon erwähnte Möglichkeit, die als oxydierendes Agens wirkenden Hydroxyle könnten von einer Oxydation des Wassers herrühren, sehr unwahrscheinlich gemacht. Traube nahm statt der Spaltung des Sauerstoff-

---

1) Verk. d. Basler naturw. Ges. 1858, N. F. II., 113.
2) Z. (2) VI. 609; Centr 1870, 821.
3) Centr. 1863, 77; Centr. 1864, 711; Pogg. Ann. 103, 644; P. A. 121, 256.
4) Z. f. phys. Ch. 16, 411.
5) B. 29, 1707; Z. f. phys. Ch. 22, 34.

moleküls eine Zerlegung des viel leichter spaltbaren Wassermoleküls an, nach folgendem Schema:

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = Zn(OH)_2 + \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix}$$

Er wies nach, dass die bei der Oxydation des Zinks entstehende Menge Wasserstoffsuperoxyd quantitativ der obigen Gleichung entspricht. An Stelle des Wassermoleküls können auch Säuren oder Alkalien treten. Die Analogie obiger Gleichung mit der Wagnerschen Hypothese liegt auf der Hand; natürlich kann bei der Anwesenheit von Permanganat das Wasserstoffsuperoxyd nicht bestehen bleiben.

Eine andere Rolle als die des Oxydationsmittels wurde dem Wasser von G. Wagner[1]) bei Oxydationen mit Salpetersäure zugeschrieben, nämlich eine verseifende. Man weiss, dass bei der Oxydation mit Salpetersäure in vielen Fällen Nitroverbindungen entstehen, d. h. dass der Wasserstoff einer organischen Verbindung durch den Rest NO_2 substituiert wird; man weiss auch, dass dieser Rest sich in zweifacher Weise verhalten kann, nämlich als NO_2 oder als NH.O; denn z. B. bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Alcyljodüre entstehen bekanntlich neben den Nitroverbindungen auch Salpetrigsäureester. Es ist also denkbar, dass letztere vorübergehend auch bei der Oxydation entstehen und dann durch Wasser weiter verändert werden. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diallyloxyessigsäure bildet sich z. B. nicht die entsprechende Hydroxylverbindung, sondern der zugehörige Ester.[2]) Die Oxydation der α-Oxycarbonsäuren liesse sich sodann folgendermassen darstellen.

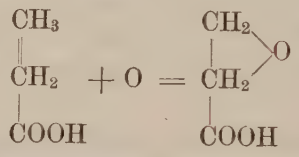
$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ C\langle \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \\ | \\ R \end{matrix} + NO_2OH = \begin{matrix} COOH \\ | \\ C\langle \begin{matrix} ONO \\ OH \end{matrix} \\ | \\ R \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix} + NOOH + H_2O$$

In ähnlicher Weise interpretiert Lwow[3]) die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Kaliumpermanganat. Auch auf andere Oxydationsmittel lässt sich diese Art der Deutung ausdehnen.

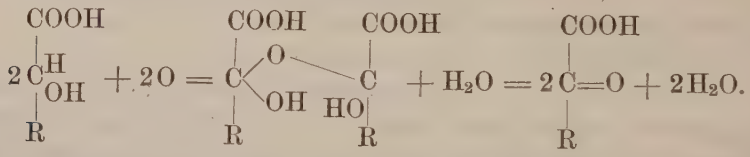
---

1) B. 23, 2308.
2) Baulitzsch, J. d. russ. Ges. 19, 37.
3) J. d. russ. Ges. 1889, Lief. 4.

Bei den bis jetzt erörterten Hypothesen war die Wirkung des Oxydationsmittels eine indirekte. Man kann sich aber auch den Sauerstoff der Oxydationsmittel als direkt oxydierend vorstellen. Saytzeff und Hazura[1]) z. B. nahmen an, dass bei der Oxydation ungesättigter Säuren mit Permanganat der Sauerstoff dieses Oxydationsmittels einfach angelagert werde. Die so entstehenden Glycidsäuren würden dann unter dem Einfluss des Alkalis in die entsprechenden Dioxysäuren übergehen.



Auf die Oxycarbonsäure angewendet, würde sich die Reaktion wohl folgendermassen gestalten:

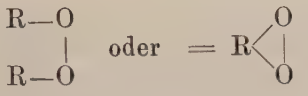


G. Wagner hält dem entgegen, es sei ihm z. B. bei der Oxydation der Isopropyläthylen nicht gelungen, ein so schwer hydrolisierbares Oxyd, wie es dasjenige des Isopropyläthylens ist, unter den Oxydationsprodukten aufzufinden; ebensowenig habe Hazura bei seinen Untersuchungen Glycidsäure nachgewiesen; überhaupt sei kein einziger Fall einer direkten Anlagerung von Sauerstoff an ungesättigte Verbindungen unter Bildung der Oxyde zweiwertiger Radikale bekannt. Diese Einwände widerlegen wohl die Bildung von Oxyden aus ungesättigten Verbindungen bei Oxydationen mit Permanganat, lassen aber die Möglichkeit offen, dass bei Oxydationen anderer Verbindungen oder bei Anwendung anderer Oxydationsmittel intermediär Oxyde gebildet werden. Man könnte diese Hypothese vielleicht schon wegen der Analogie mit den von Traube widerlegten Hypothesen für falsch erachten. Da aber die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd hier nicht kontrollierbar ist, fehlt gerade der entscheidende Punkt.

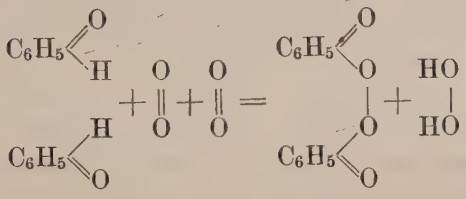
---

1) Mo. 9, 469.

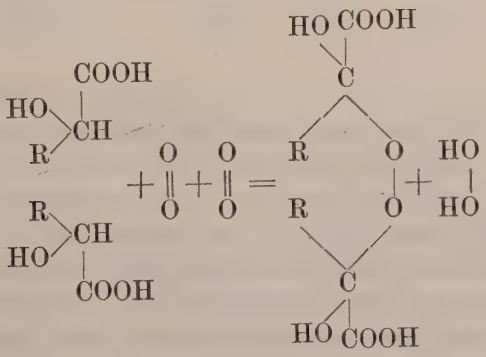
Engler und Wild[1]) vermeiden in Übereinstimmung mit Bach[2]) das durch Traube unwahrscheinlich gemachte Losreissen einzelner Sauerstoffatome, indem sie an deren Stelle ganze Sauerstoffmoleküle treten lassen. Bei Antoxydationsprozessen werden nach den oben genannten Autoren nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem unter Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Superoxydverbindungen von der Form



bilden; z. B.



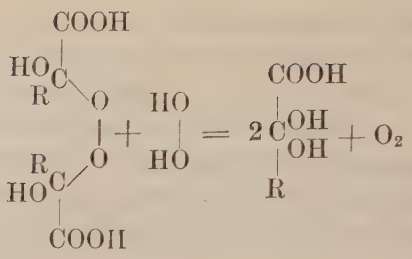
Man kann diese Ansicht ebenso wie die anderen ganz allgemein auf Oxydationsprozesse übertragen, z. B. auf Oxycarbonsäuren in folgender Weise:



Durch das entstandene Wasserstoffsuperoxyd wurde dieses Superoxyd weiter zersetzt:

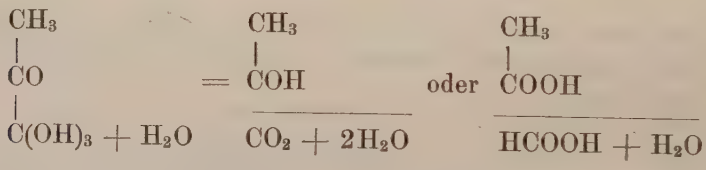
---

1) B. 30, 1669.
2) C. r. 124, 951.



Auch diese Theorie leidet, wie die anderen, an dem Übelstand, dass gerade das Entscheidende, die Zwischenprodukte, nicht gefasst werden können, und dass ihre Entstehung selbst dann, wenn sie thatsächlich nachgewiesen würde, mehreren Deutungen ausgesetzt ist.

Da wir die Oxydation der α-Oxysäuren mit sekundärer Hydroxylgruppe nur bis zu der Bildung der vorläufig als Zwischenprodukte angenommenen α-Ketonsäuren verfolgt haben, ergibt sich jetzt die Frage, in welcher Weise die Sprengung der α-Oxysäuren, bezw. Ketonsäuren erfolgt. G. Wagner[1]) nimmt bei diesen Vorgängen einen Hydratationsprozess an. Er stellt denselben durch folgende Formeln dar:

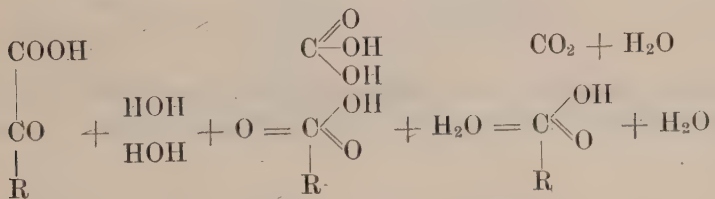


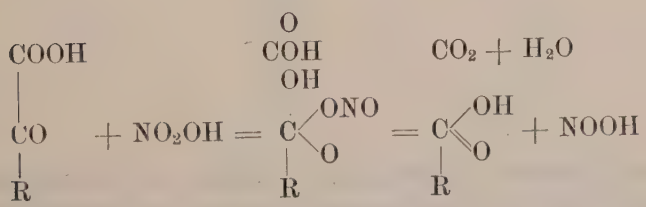
Dies ist die einfachste und gebräuchlichste Erklärung. Einerseits ist aber auffallend, dass, wenn die Hydrolyse durch Oxydationsmittel bewirkt wird, die Ketongruppe nicht zur Säuregruppe oxydiert wird, da sie doch offenbar im Moment der Absprengung einen äusserst günstigen Angriffspunkt bildet. Man müsste sich die Kohlensäureabspaltung als durch gewaltige Erschütterung[2]) bedingt denken, wobei das Oxydationsmittel nicht mehr Zeit findet, in Aktion zu treten. Andererseits bleibt die Rolle des Oxydationsmittels ganz unaufgeklärt. Die Beständigkeit der α-Ketonsäuren, sowie die Darstellbarkeit derselben aus Ketonen zeigt, dass ein freiwilliger Hydratationsprozess

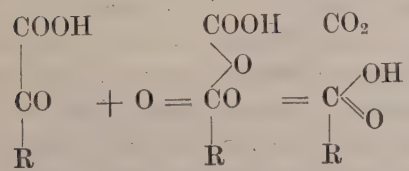
1) J. pr. Ch. 44, 288.
2) Baeyer, Randbemerkung.

nicht stattfindet. So wurde z. B. unter den Oxydationsprodukten des Pinens neben α-Pinonsäure $COOHCH_2$◇$COCH_3$ auch Pinoylameisensäure $COOHCH_2$◇$COCOOH$ gefunden[1]), die offenbar aus ersterer entstanden ist. Wenn aber Ketonsäuren der Hydrolyse leicht zugänglich sind, dürften sie das doch am ehesten bei ihrer Entstehung aus Ketonen durch Oxydation sein, wobei man die Gruppe $CO—C(OH)_3$ wenigstens für kurze Zeit als wirklich existierend annehmen darf. Die Pinoylameisensäure ist, wie alle α-Ketonsäuren, eine ganz beständige Säure und zerfällt erst bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in CO_2 und Pinsäure. Die Sprengung der Ketonsäuren scheint also doch nicht nur einer Hydrationswirkung, sondern auch einer Oxydationswirkung zu bedürfen.

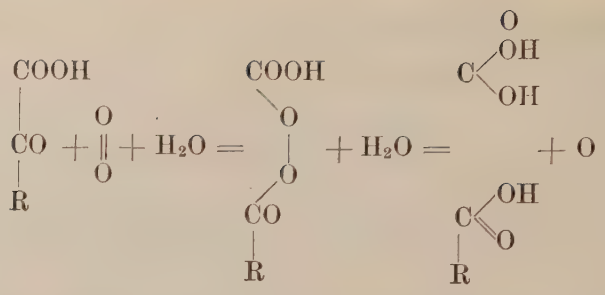
Für die Art und Weise, in der Oxydationsmittel wirken, haben wir vorhin 4 Hypothesen kennen gelernt. Wenden wir dieselben auf α-Ketonsäuren an, was am einfachsten durch die untenstehende Formulierung der betreffenden Vorgänge geschieht, so finden wir als Endprodukte immer nur CO_2 und eine Säure.



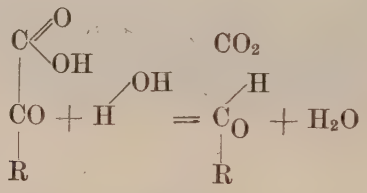




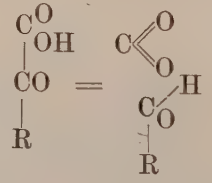
1) Baeyer, B. 29, 1913.



In Wirklichkeit werden aber aus α-Oxysäuren auch Aldehyde erhalten. Es fragt sich nun, woher das Wasserstoffatom des Aldehydes kommt. Am einfachsten nimmt man, wie oben schon erwähnt, mit Wagner einen Hydratationsprozess an,

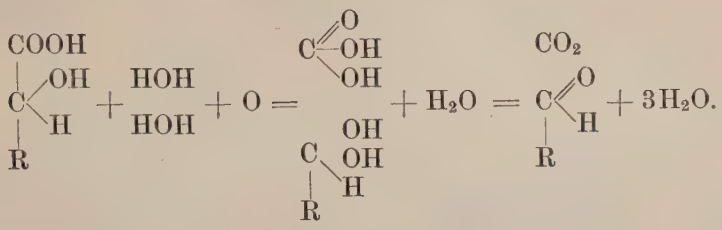


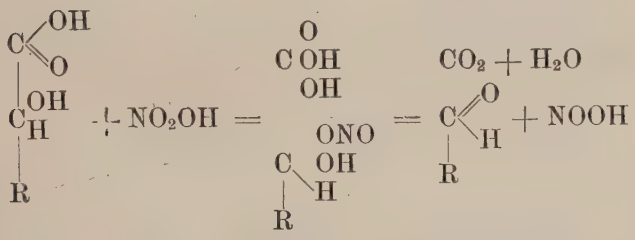
oder man lässt das Wasserstoffatom durch eine schon an sich unwahrscheinliche Zerreissung des Säurehydroxyls geliefert werden.

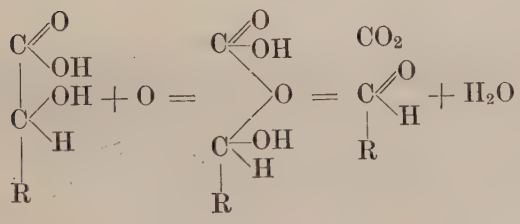


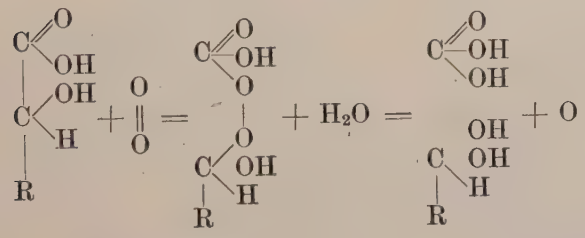
Beide Hypothesen erklären die Wirkung des Oxydationsmittels nicht. Will man eine oxydierende Wirkung des Oxydationsmittels zur Erklärung heranziehen, so bleibt also wohl kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, dass in den Fällen, in denen bei der Oxydation der α-Oxysäuren Aldehyde entstehen, keine Ketonsäuren als Zwischenprodukte gebildet werden. Daraus würde sich die weitere Folgerung ergeben, dass in diesen Fällen nicht zuerst das eine Carbonylkohlenstoffatom und dann erst das Carboxyl angegriffen würde, sondern es müsste eine gleichzeitige Oxydation beider Kohlenstoff-

atome erfolgen. In der That lässt sich dann die Entstehung des Aldehyds nach den verschiedenen Hypothesen leicht formulieren:

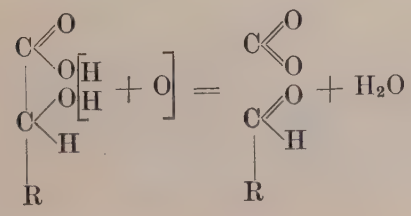








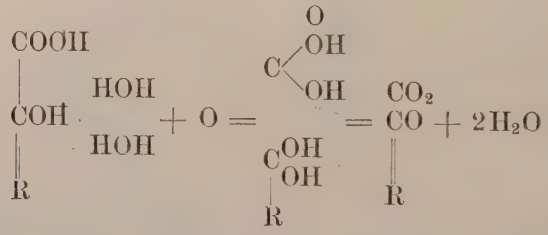
Die einfachste Formulierung wäre folgende:

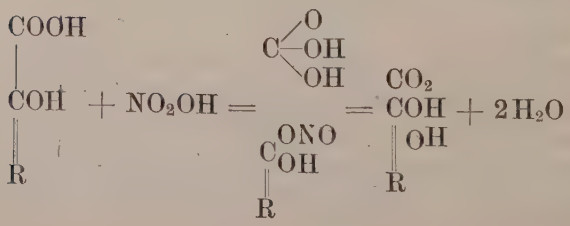


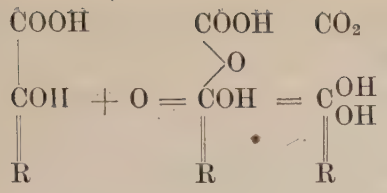
Gegen diesen Verlauf der Oxydation spricht aber wieder das Unwahrscheinliche einer Zerlegung des Hydroxyls.

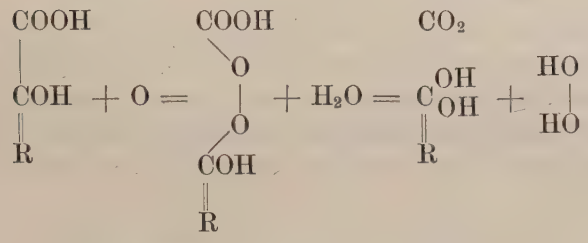
Bei der hier durchgeführten Annahme einer gleichzeitigen Oxydation der benachbarten Kohlenstoffatome erscheint es auffällig, dass gerade das tertiäre Wasserstoffatom nicht angegriffen werden soll. Mit diesem Verhalten stimmt aber auch eine andere Erscheinung überein. Bisher war nur von der Oxydation der α-Oxysäuren mit secundärem Hydroxyl die Rede. Beruht nun die leichte Oxydierbarkeit dieser Säuren von der Formel COOH—CHOH— auf der Empfindlichkeit des tertiären Wasserstoffatoms, so ist zu erwarten, dass die Säuren von der Formel COOHCOH= der Oxydation einen grösseren Widerstand entgegensetzen als die ersteren. Eine solche Verschiedenheit ist aber in dem Verhalten dieser Säuren gegen Oxydationsmittel noch nicht beobachtet worden. Die Oxydation der α-Oxysäuren mit tertiärem Hydroxyl zu Ketonen geht mit derselben Leichtigkeit von statten wie die Oxydation der α-Oxysäuren mit secundärem Hydroxyl zu Aldehyden. Dem tertiären Wasserstoffatom scheint also doch nicht die Rolle zuzukommen, die man ihm zuzuschreiben geneigt wäre.

Selbstverständlich muss bei der Oxydation dieser tertiären Oxysäuren sofort eine Absprengung der Carboxylgruppe eintreten; die Frage, ob zuerst das eine und dann das andere Kohlenstoffatom angegriffen wird, kommt hier also gar nicht in Betracht. Auf den Oxydationsverlauf dieser Säuren können natürlich wieder alle Hypothesen Anwendung finden, wie aus den nachfolgenden Formulierungen hervorgeht:









Wenn wir die Ergebnisse dieser theoretischen Betrachtungen zusammenfassen wollen, so kann dies etwa in folgenden Sätzen geschehen:

Die α-Oxycarbonsäuren der Formel COOH—CHOH können von Oxydationsmitteln in zweierlei Weise angegriffen werden. Entweder wird die Carbinolgruppe zuerst zu einer Carbonylgruppe oxydiert; hierbei bietet wahrscheinlich der tertiäre Wasserstoff den Angriffspunkt. Bei der Weiteroxydation zerfällt dann die gebildete Ketonsäure in CO_2 und die um ein Kohlenstoff ärmere Säure.

Die Bildung eines Aldehyds aus einer α-Ketonsäure kann durch einen Hydrationsprozess oder durch eine Kohlensäureabspaltung, bedingt durch Erschütterung, als erklärt angesehen werden.[1])

Oder Carboxyl- und Carbinolgruppe werden gleichzeitig angegriffen; das tertiäre Wasserstoffatom bleibt dann erhalten. Hierbei wird die α-Oxysäure in CO_2 und Aldehyd gespalten.

Dieser gleichzeitige Angriff erfolgt regelmässig bei α-Oxysäuren mit tertiärem Hydroxyl, die hiebei in CO_2 und Keton zerlegt werden.

Die Art des Angriffs scheint von dem Oxydationsmittel abzuhängen; Permanganat z. B. greift vermutlich die beiden Kohlenstoffatome nacheinander, Bleisuperoxyd dagegen gleichzeitig an.

Über den Mechanismus der Oxydation sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, unter denen eine Entscheidung nicht getroffen werden kann, da uns überall der genügende Einblick fehlt.

---

1) Baeyer, Randbemerkung.

Am ungezwungensten erklärt wohl die Hypothese von Traube die gefundenen Thatsachen, indessen ist es sehr wohl möglich, dass verschiedenen Oxydationsvorgängen auch ein verschiedener Mechanismus zu Grunde liegt.

Es bleibt uns nun noch die Erscheinung zu erörtern, dass die α-Oxycarbonsäuren sehr häufig weiter als bis zu dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom abgebaut werden. Eine Erklärung hiefür gibt uns die Ketonspaltungshypothese G. Wagners. Nach Wagner geht die Oxydation der Ketone im allgemeinen in der Weise vor sich, dass die Wasserstoffatome des einen mit dem Carbonyl direkt verbundenen Kohlenwasserstoffatoms hydroxyliert werden, wobei Oxyketone und Hydrate der Diketone und Ketonsäuren entstehen.

$$CH_3COCH(CH_2)_2 \longrightarrow CH_3COCOH(CH_3)_2$$
$$CH_3COCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3COC(OH)_2CH_3$$
$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COC(OH)_3.$$

Die Oxydationsprodukte werden dann an den Bindungsstellen der oxydierten Kohlenstoffatome gespalten. Wir brauchen also nur die Ketonspaltungshypothese Wagners auf die Ketonsäuren anzuwenden, um einzusehen, dass namentlich durch stärkere Oxydationsmittel leicht ein weiterer Abbau als bis zum nächsten Kohlenstoffatom eintreten kann. Ein Kohlenstoffatom wird nun um so leichter von Oxydationsmitteln hydroxyliert, mit je weniger Wasserstoff es beladen ist. Daher muss auch z. B. eine Ketonsäure, deren Carbonylgruppe mit einer Methingruppe verbunden ist, leichter abgebaut werden, als eine Ketonsäure mit benachbarter Methylengruppe. Zwei Ketonsäuren, die sich in dieser Weise zu einander verhalten, sind die Pinoylameisensäure und die isomere Homoterpenoylsäure. Von Pinoylameisensäure wird nun durch Salpetersäure Oxalsäure, von Homoterpenoylsäure dagegen nur Kohlensäure abgesprengt.[1]) Dieses Verhalten kann als Beweis für die Richtigkeit der obigen Anschauung gelten.

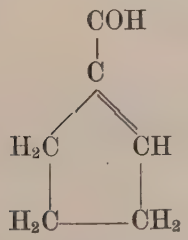
Wir können uns also den zerstörenden Einfluss mancher Oxydationsmittel auf α-Oxysäuren in der Weise wirkend vorstellen, dass zunächst eine Ketonsäure bezw. ein Keton gebildet wird, in dem dann das der Carbonylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom hydroxyliert wird, was zur Weiterabspaltung, vorläufig von zwei Kohlenstoffatomen, führt

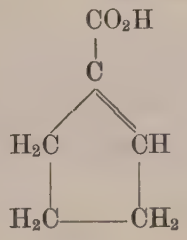
1) Baeyer, B. 29, 1921.

Bleisuperoxyd wirkt auf beide Säuren gleichmässig unter Abspaltung von CO_2 ein. Die oxydierende Kraft des Bleisuperoxyds scheint nicht zu genügen, um Kohlenwasserstoffgruppen zu verändern. Wohl aber vermag sie in den meisten Fällen die α-Oxysäuren in CO_2 und Aldehyd zu zerlegen, wozu z. B. die oxydierende Wirkung des Braunsteins sehr oft nicht ausreicht. So greift Braunstein α-Oxypinsäure, Dioxysebacinsäure, Dioxykorksäure nicht an. Infolge dieser Mittelstellung erscheint Bleisuperoxyd offenbar als das geeignetste Oxydationsmittel, wenn es sich darum handelt, organische Verbindungen auf dem Weg über die leicht erhältlichen α-Oxycarbonsäuren oder Glycole unter Abtrennung eines Kohlenstoffatoms abzubauen.

Wie schon am Anfang erwähnt, war diese Methode von Baeyer auch an der Dioxysebacinsäure erprobt worden. Nachdem dieselbe ziemlich glatt den Doppelaldehyd der Korksäure geliefert hatte, lag es nahe, die Reaktion auch auf die Oxykorksäure anzuwenden. Von dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, der dabei entstehen sollte, waren interessante Kondensationen zu erwarten. Obgleich aber der Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure derselbe zu sein scheint, wie bei der Dioxysebacinsäure, konnte der gebildete Doppelaldehyd doch nicht isoliert werden. Er bildet sofort Kondensationsprodukte, von denen ein inneres — der Aldehyd des Cyclopentens — ziemlich leicht abzuscheiden war. Der Zusammenhang der Dioxykorksäure mit dem Doppelaldehyd der Adipinsäure, dem Aldehyd und der Säure des Cyclopentens wird durch folgende Formeln dargestellt:

$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$$
$$COH.CH_2.CH_2.CH_2CH_2.COH$$



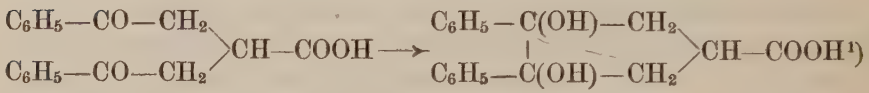


Das eine Aldehydkohlenstoffatom des Doppelaldehyds ist also mit dem der anderen Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom unter Wasserabspaltung zu einem Fünfring zusammengetreten.

Da diese Fünfringbildung keine zu häufige Erscheinung ist, ist es vielleicht von Interesse, über die Reaktionen, bei denen dieselbe erfolgt, einen kurzen Überblick zu geben.

Die Methoden, die bisher zur Ringschliessung Verwendung gefunden haben, lassen sich in fünf Hauptgruppen einteilen.

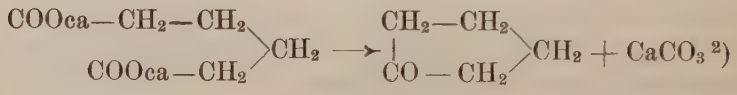
1. Ringschluss durch intermoleculare Pinakonbildung:



[1])

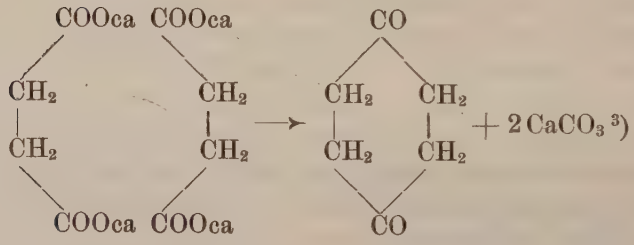
2. Ringsschluss unter Abscheidung von Calciumcarbonat:

a)



[2])

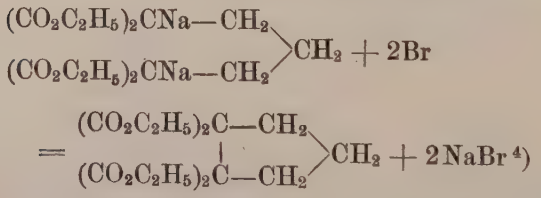
b)



[3])

3. Ringsschluss unter Abscheidung von Bromnatrium:

a)



[4])

---

1) Pusch, B. 28, 2102.
2) J. Wislicenus, A. 275, 309.
3) Feist, B. 28, 738.
4) Perkin jun., B. 18, 3250.

$$\text{b)}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2Br \\ | \\ CH_2-CH_2-CHBr-CH_3 \end{array} + 2Na$$

$$= \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CH-CH_3 + 2NaBr\ ^{1)}$$

$$\text{c)}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2Br \\ | \\ CH_2-CH_2Br \end{array} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2$$

$$= \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr^{2)}$$

4. Ringschluss unter Abscheidung von Alkohol:

$$\text{a)}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH\!\!<\!\!\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CO \end{array} \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} + C_2H_5OH\ ^{3)}$$

$$\text{b)}\quad \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ \quad >CH_2 \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO-CH-COOC_2H_5 \\ | \qquad >CH_2 \\ CO-CH-COOC_2H_5 \end{array} + 2C_2H_5OH.^{4)}$$

5. Ringschluss unter Abscheidung von Wasser:

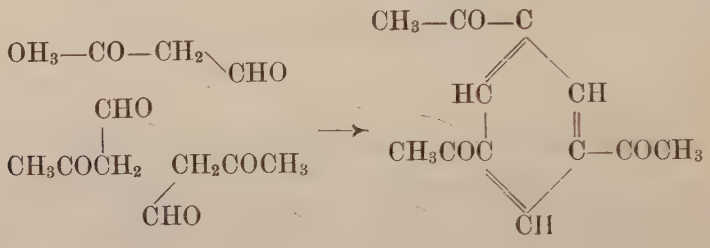
$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2-CO-CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-\ \ C\!\!<\!\!\begin{array}{l} COCH_3 \\ C-CH_3. \end{array} \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}^{5)}$$

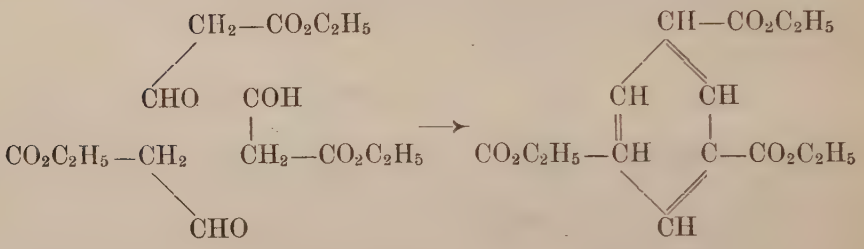
Dazu käme noch als spezieller Fall die Bildung von Trimethylenabkömmlingen aus cyklischen Azoverbindungen oder Pyrazolinen durch Abspaltung von Stickstoff.[6])

---

1) Freer und Perkin jun., J. Ch. S. 53, 214.
2) Stauss, B. 27, 1228.
3) Dickmann, B. 27, 102.
4) Dickmann, B. 27, 965.
5) Marschall und Perkin, J. pr. Ch. S. 57, 242.
6) E. Buchner, A. 284, 203.

Wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich, können nach allen allgemeinen Methoden Fünfringe geschlossen werden. Die Bildung des Cyclopentenaldehyds aus dem Doppelaldehyd der Adipinsäure fällt unter die letzte Rubrik. Sie unterscheidet sich von anderen Ringsynthesen durch die Leichtigkeit, mit der die Wasserabspaltung ohne Unterstützung wasserentziehender Mittel vor sich geht. Die gleiche Erscheinung findet sich nur noch bei Körpern wie Acetessigaldehyd[1]) oder Formylsäure[2]):





Hier erleichtert aber die Stellung der abzutrennenden Wasserstoffatome —CO—CH_2—CO—H die Wasserstoffabspaltung wesentlich. Im vorliegenden Fall dagegen muss die Erklärung wohl in der von Baeyer aufgestellten Spannungstheorie gesucht werden, wonach infolge der räumlich gleichmässig verteilten Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms eine Neigung zur Fünfringbildung bestehen muss.[3]) Auch mit der Michael'schen[4]) Annahme der spiralförmigen Kohlenstoffkette stimmt die Entstehung des Cyclopentenaldehyds konsequenterweise überein.

---

1) Claisen, Stylos, B. 21, 1145.
2) Piutti, B. 20, 537.
3) B. 18, 2777.
4) J. pr. Ch. 49, 27.

Dioxykorksäure.

Gal und Gay Lussac[1]) behaupten, durch Behandeln der Dibromkorksäure mit Kali eine Dioxykorksäure erhalten zu haben. Die Abscheidung dieser Säure soll mittels Alkohol geschehen sein. Näheres über die Eigenschaften der Säure wird nicht angegeben; die Säure sei amorph, was nicht richtig ist. Hell und Gantter[2]) bekamen, als sie Dibromkorksäure mit Silberoxyd behandelten, eine leicht lösliche, schwer krystallisierbare Säure, welche besonders durch ein in Wasser lösliches und daraus leicht krystallisierbares Calciumsalz charakterisiert war. Hell und Gantter scheinen hier wirklich, wie sie vermuten, Dioxykorksäure in Händen gehabt zu haben. Sie geben jedoch keinen Schmelzpunkt und keine Analyse an. Später wiederholten Hell und Rempel[3]) mittels Kali die Versuche, Dioxykorksäure zu gewinnen. Sie erhielten eine geringe Menge einer braunen, syrupförmigen Säure, welche ein ausserordentlich unbeständiges Silbersalz und ein gummiartiges Baryumsalz lieferte, dessen Analyse keine brauchbaren Werte ergab. Man kann die Dioxykorksäure durch Verseifung der Dibromkorksäure mit Soda und Ausäthern der angesäuerten Lösung erhalten; jedoch, vermutlich wegen der schweren Löslichkeit der Säure in Äther, nur in sehr geringer Ausbeute.

In befriedigender Menge lässt sie sich gewinnen, wenn man das Baryumsalz der Säure bei gelinder Wärme genau mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Dampft man auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein Syrup, der zunächst glasig hart wird, dann aber zerfliesst. Vielleicht liegt hier eine isomere Form der Säure vor, wie solche bei der Dioxyadipinsäure[4]) und der Dioxysebacinsäure[5]) bekannt sind. Die Dioxykorksäure krystallisiert in undeutlichen Formen und schmilzt bei 168°. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroïn. Das Calciumsalz krystallisiert aus wenig Wasser in spiessigen, oft sternförmig angeordneten Krystallen. Mangan und Zinksalz fallen in der Kälte nicht, in der Wärme als pulvrige Niederschläge aus, die unter dem Mikroskop entweder körnig oder als kugelige Aggregate von sehr feinen Nadeln erscheinen. Zur

---

1) A. 155, 252.
2) B. 15, 150.
3) B. 18, 818.
4) Limpricht, A. 165, 267; Przybytek, B. 17, 1094.
5) Claus, Steinkauler, B. 20, 2888.

Gewinnung des Baryumsalzes muss die Dibromkorksäure mit sehr konzentrierter Baryumhydroxydlösung gekocht werden, da dasselbe aus verdünnter Lösung nicht ausfällt. Die Dibromkorksäure wurde nach Volhards Bromierungsmethode dargestellt. Nur wurde das an Stelle des Phosphors verwendete Phosphortribromid in der doppelten Menge hinzugefügt, als der Volhard'schen Gleichung entspricht. Dies bietet den Vorteil, die Materialien des Handels (Korksäure, Brom, Tribromid) ohne vorheriges Trocknen gebrauchen zu können. Ausserdem ist die Bromierung in der Hälfte der sonst nötigen Zeit beendet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Cyclopentenaldehyd und Cyclopentencarbonsäure.

Trägt man Bleisuperoxyd in eine kochende Lösung von Dioxykorksäure ein, so entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, und es wird der eigentümliche, an Önanthol erinnernde Geruch des Doppelaldehyds der Korksäure bemerkbar. Es rührt dies wohl unzweifelhaft von der Bildung des Doppelaldehyds der Adipinsäure her, der aber durch Destillation mit Wasserdampf nicht in greifbaren Mengen gewonnen werden konnte. Dieser Umstand ist nicht auffallend, da auch der Doppelaldehyd der Korksäure nur sehr schwer mit Wasserdämpfen übergeht. Ebensowenig gelang es, mit Äther den Aldehyd zu extrahieren, und man wird daher wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass der Aldehyd zwar gebildet, sofort aber durch Polymerisation oder Kondensation in andere, in Wasser lösliche Produkte verwandelt wird. Trägt man Bleisuperoxyd in eine mit Mineralsäure oder Essigsäure versetzte Lösung der Dioxykorksäure ein, so tritt ein bittermandelölartiger Geruch auf, der seinen Ursprung der Bildung eines innern Kondensationsproduktes des Doppelaldehyds — des Aldehyds der Cyclopentencarbonsäure — verdankt. Die Ausbeuten sind bei Anwendung von Essigsäure bedeutend besser als bei Anwendung von Mineralsäure, bleiben aber immerhin noch sehr schlecht. Wasserentziehende Mittel befördern die Bildung des Aldehyds nicht.

Aus den Mutterlaugen lassen sich krystallisierende Körper nicht gewinnen. Versetzt man dieselben mit Phenylhydrazin, so bildet sich sofort ein reichlicher, gelbflockiger Niederschlag. Derselbe ist löslich in Alkalien und Säuren und fällt beim Neutralisieren oder auch schon beim starken Verdünnen wieder aus. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er nicht löslich. Der auffallend hohe Sauerstoff-

gehalt und die Löslichkeit in Alkalien sprechen für eine Aldehydsäure, der niedrige Stickstoffgehalt für ein mehrfaches Kondensationsprodukt.

(C = 60,10; 60,05 H = 6,17; 6,11 N = 8,59; 8,49; 7,71.)

Der Aldehyd der Cyclopentencarbonsäure (Cyclopentenmethylal) bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensiv stechendem, benzaldehydartigem Geruch, die in Wasser ziemlich leicht löslich und mit Wassesdämpfen sehr leicht flüchtig ist.

Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Menge und der Zersetzbarkeit der Substanz nicht bestimmt werden. Aus demselben Grunde wurde die Zusammensetzung des Aldehyds nicht durch direkte Analyse, sondern durch die Analyse des Semicarbazons und der aus dem Aldehyd gewonnenen Säure festgestellt. Der Siedepunkt scheint zwischen 130 und 140 zu liegen. Man kann die ätherische Lösung des Aldehyds mit Kaliumcarbonat trocknen; dunstet man aber den Äther in der Wärme oder im Vacuum ab, so geht der grösste Teil des Aldehyds mit fort. Als die ätherische Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde, fand sich am andern Morgen nur mehr eine geringe Menge eines farb- und geruchlosen Syrups vor, der offenbar ein Polymerisationsprodukt des Aldehyds vorstellt. Der Aldehyd gibt ein schön krystallisierendes Semicarbazon, ein sehr zersetzliches stark elektrisches Phenylhydrazon und ein öliges Oxim. Er reduziert ammoniakalische Kupferlösung in der Wärme, Silberlösung schon in der Kälte.

Durch ammoniakalische Silberlösung wird der grösste Teil des Aldehyds zerstört. Dagegen gelingt die Oxydation zur Säure leicht mit Silberoxyd in wässeriger Lösung. Die Cyclopentencarbonsäure ist bereits von J. Wislicenus und Gärtner,[1]) sowie von Perkin jun. und Haworth[2]) dargestellt worden. Ersterer erhielt dieselbe durch Behandlung der α-Oxypentancarbonsäure mit Jodwasserstoff; letzterer durch Behandlung gebromter Cyclopentancarbonsäure mit Kali. Herr Professor J. Wislicenus hat die Güte gehabt, eine Probe der von ihm dargestellten Säure zur Verfügung zu stellen. Eine Vergleichung der Eigenschaften der Salze, sowie der Säure ergab die Identität beider Säuren. Die Säure krystallisiert in ungleich-

1) A. 275, 333.
2) J. Ch. S. 65, 90.

seitig sechseckigen Blättchen oder in einseitig gesägten Nadeln vom Schmelzpunkt 120. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. In reinem Zustande ist sie geruchlos, die rohe Säure riecht wahrscheinlich wegen einer Verunreinigung (Cyclopentancarbonsäure?) nach Isobuttersäure. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Alkalische Permanganatlösung wird sofort entfärbt. Von den Salzen sind besonders das Kupfer- und das Silbersalz charakteristisch.

Versuche in der Zuckergruppe.

Wohl[1]) hat in der Verwandlung des Glukosoxims zu Pentacetylglukonsäurenitril und Abspaltung der Nitrilgruppe eine Methode gefunden, die Glukose zur Pentose abzubauen. Dasselbe Ziel erreichte Ruff[2]) durch Oxydation der Glukonsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen oder mit Brom und Bleicarbonat. Wirkt Bleisuperoxyd auf Polyoxysäuren in derselben Weise ein, wie auf einfach α-hydroxylierte Säuren, so war auch nach dieser Methode ein einfacher Abbau der Zuckersäuren zu erwarten. Vorläufige Versuche ergaben jedoch nicht das gewünschte Resultat. Der Versuch, Dialdehyde, also eine Art Doppelzucker, darzustellen, misslang vollständig. Trägt man in eine mit Essigsäure versetzte Schleimsäurelösung Bleisuperoxyd ein, so erfolgt sofort starke Kohlensäureentwicklung. Das Filtrat liefert aber mit Phenylhydrazin keine Spur eines Niederschlags. Offenbar wird die Schleimsäure vollständig verbrannt. Zuckersäure auf dieselbe Weise behandelt, gibt zwar mit Phenylhydrazin sehr geringe Mengen eines pulverigen, gelb bis dunkelrot gefärbten Niederschlags, der aber nicht gereinigt werden konnte. Versetzt man Glukon- oder Galactonsäurelösungen so lange mit Bleisuperoxyd, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird, so erhält man mit Phenylhydrazin nur mehr Spuren einer Verbindung. Der Abbau scheint demnach hier bis zur vollständigen Verbrennung fortzuschreiten. Hält man bestimmte Mengenverhältnisse ein, so können ziemlich reichliche Ausbeuten an Osazonen erzielt werden. Die erhaltenen Niederschläge sind nicht einheitlicher Natur. Weiter unten ist eine Reinigungsmethode angegeben, nach der ein ziemlich gleichheitliches Produkt erhalten werden konnte. Die Analysen stimmen jedoch auf kein Osazon, dessen Entstehung denkbar wäre, am ehesten noch auf ein

1) B. 26, 730.
2) B. 31, 1573.

Tetrosazon. Die Bildung eines Tetrosazons wurde auch mit der bei der Elektrolyse von Polyoxysäuren gemachten Beobachtung im Einklang stehen, wonach bei diesen Körpern die Oxydation sich bis auf das zweite Hydroxyl erstreckt. Es liegen offenbar Gemische vor. Die Entstehung verschiedener Abbauprodukte ist um so begreiflicher, als sowohl die α-Oxyaldehyde als auch die Glykole mit Bleisuperoxyd in gleicher Weise zu reagieren scheinen, wie die α-Oxysäuren. So gab Traubenzucker ein bei 157—158° schmelzendes Osazon, das in seinem Verhalten und Schmelzpunkt mit dem Osazon der Arabinose übereinstimmt. Mannit, mit Bleisuperoxyd behandelt, gibt denselben schon in der Kälte ausfallenden Niederschlag wie Glukonsäure. Vielleicht ist es durch sorgfältiges Ausprobieren der Bleisuperoxydmengen möglich, zu einheitlichen Körpern zu gelangen. Glycerin liefert reichliche Ausbeuten an Formaldehyd.[1]) Derselbe wurde durch sein Phenylhydrazon identifiziert, das flockig ausfiel, durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol jedoch leicht in schönen, sich verfilzenden Nadeln erhalten werden konnte und den Schmelzpunkt 183° zeigte. Schliesslich sei noch erwähnt, dass Stärke mit verdünnter Essigsäure und Bleisuperoxyd behandelt, eine Phenylhydrazinverbindung liefert, die in Alkohol leicht löslich ist. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt sie in äusserst feinen, krystallinischen Blättchen aus. Die Ausbeuten sind schlecht. Einer Untersuchung wurde der Körper noch nicht unterzogen.

---

1) Zum Patent angemeldet,

Experimenteller Teil.

Dibromkorksäure.

Die Bromierung der (Kahlbaum'schen) Korksäure wurde in einem Rundkolben mit seitlichem Ansatz, in den das Ende eines Kugelkühlers eingeschliffen war, vorgenommen. Der Kolben befand sich in dem vorläufig leeren Wasserbad. 50 g Korksäure wurden mit 100 g PBr_3 übergossen und dann in ziemlich schnellem Tempo 90 g Brom zugetropft. Die Masse erwärmt sich rasch und wird flüssig. Wenn ungefähr 90 g Brom verbraucht sind, so viel als zur Bildung des Säurebromids nötig sind (4 Br), hört die bis dahin sehr starke Bromwasserstoffentwicklung plötzlich auf. Das Wasserbad wurde nun gefüllt, weitere 100 g Brom ganz schnell hinzugefügt und das Ganze 8—10 Stunden sich selbst überlassen. Die rotbraune Flüssigkeit wurde in kleinen Portionen in viel heisses Wasser gegossen, wo sie untersinkt und bei fleissigem Umrühren sich ohne Aufbrausen löst. Das überschüssige Brom kann, statt durch Abdampfen schneller durch schwefelige Säure entfernt werden. Beim Erkalten scheidet sich ein etwas gelblich gefärbter Krystallkuchen ab. Die Filtrate mit den Waschwässern werden eingedampft bis die zuerst ganz klare Flüssigkeit anfängt, sich rot zu färben und starke Bromwasserstoffdämpfe auftreten. Man erhält so noch den Rest Dibromkorksäure in rein weissen Krystallen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dioxykorksaures Baryum und Dioxykorksäure.

Kocht man die Dibromkorksäure mit Barytwasser, so fällt aus der Lösung nur sehr wenig Barytsalz aus. Beim Eindampfen erhält man Krusten, die an Porzellan bezw. Glas sehr fest anhaften und

schwer bromfrei zu bekommen sind. In konzentrierter Lösung jedoch fällt das Barytsalz als gelblichweisses, weiches Pulver aus. 30 g Dibromkorksäure wurden mit 60 g Barythydrat ($Ba(OH)_2$ + 8aqu) und 90 g Wasser (1 : 2 : 3) 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das abgesaugte Barytsalz wurde gewaschen, bis es bromfrei war. Aus der Mutterlauge sind durch Eindampfen brauchbare, bromfreie Mengen nicht mehr zu gewinnen. Die Waschwässer liefern noch eine gewisse Menge weisses, krystallinisches Salz. Ausbeute 18 g = 60 %.

Zur Gewinnung der Dioxykorksäure wurde das Baryum mit Schwefelsäure genau angefällt und die Lösung im Exsiccator in der Kälte stehen gelassen, bis alles Wasser verdunstet war. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des weissen, undeutlich krystallinischen Pulvers aus Wasser war der Schmelzpunkt konstant (168°).

0,1734 g Substanz gaben 0,2977 g CO_2 und 0,109 g H_2O.
0,1998 g „ „ 0,3431 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_6$:		Gefunden:	
Kohlenstoff	46,60 %	I. 46,82 %	II. 46,83 %
Wasserstoff	6,79	I. 6,98	II. 6,86

Cyclopentenmethylat.

10 g dioxykorksaures Baryum wurden mit 20 g Bleisuperoxyd, 30 g Eisessig und 30 g 25proz. Phosphorsäure versetzt und ungefähr vier Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Phosphorsäure vermehrt die Ausbeute nicht oder wenig, dagegen beschleunigt sie die Reaktion und scheint die Bildung des den Aldehyd verunreinigenden gelben Körpers zu verhindern. Zur Reaktion genügt schon eine Temperatur von 65°; Erhitzen mit direkter Flamme vermindert die Ausbeute. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen, bis ein Tropfen des Destillates beim Versetzen mit Phenylhydrazin nur mehr eine schwache, nicht milchige Trübung zeigt. Die Destillation des Übergegangenen wird, am besten in einem Kolben mit Wurtz'schem Aufsatz, so oft wiederholt, bis sich der Aldehyd in Tropfen auf dem Wasser sammelt und in einem kleinen Scheidetrichter vom Wasser getrennt werden kann. Die Aus-

beute ist sehr schlecht. Aus 200 g Korksäure wurden 4 g Aldehyd erhalten. Ein Arbeiten mit grösseren Portionen Barytsalz vermindert die Ausbeute noch mehr.

Semicarbazon.

Beim Versetzen des Aldehyds oder seiner nicht zu verdünnten wässerigen Lösung mit salzsaurem Semicarbazid fällt das Semicarbazon in glänzenden, ungleichseitig sechseckigen Blättchen aus. Dieselben sind leicht löslich in warmem, absolutem Alkohol, warmem Äther, löslich in viel heissem Wasser, schwer löslich in Benzol. Schmelzpunkt 208° unter Zersetzung. Die aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisierte Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1202 g Substanz gaben 0,2423 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.
II. 0,1736 g „ „ 0,3498 g CO_2 und 0,1132 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{11}N_3O$:	Gefunden:
Kohlenstoff 54,90 %	I. 54,97 % II. 54,95 %
Wasserstoff 7,19	I. 7,42 II. 7,24

0,1642 g Substanz gaben 40,4 ccm Stickstoff bei 10° und 715 mm.

Berechnet:	Gefunden:
27,45 %	27,69 %.

Oxim.

Beim Versetzen des Aldehyds mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man auf dem Wasser schwimmende Tropfen, die nicht näher untersucht wurden.

Phenylhydrazon.

Das Phenylhydrazon des Aldehyds bildet sich beim Versetzen mit Phenylhydrazin, auch ganz verdünnter Lösungen, als weisser, käsiger, rasch gelb werdender Niederschlag. Durch Lösen in absolutem Alkohol und vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser erhält man das Hydrazon in Form krystallinischer Blättchen, die sich bald zu einem roten Harze zersetzen.

Cyclopentencarbonsäure.

2 g Aldehyd wurden mit 10 g in Wasser aufgeschlemmtem Silberoxyd 12 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, dann weitere 10 g Silberoxyd zugegeben und erhitzt, bis der Geruch von Aldehyd verschwunden war, was gewöhnlich weitere 12 Stunden beanspruchte. Der Kolbeninhalt wurde mit Soda erwärmt, abfiltriert und stark eingeengt. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure flockig aus; dabei tritt ein eigentümlich schweissartiger, an Käfer erinnernder Geruch auf. Die Säure wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben in der Kälte hinterbleiben eisblumenartige Krystalle. Um das sie begleitende gelbe Öl zu entfernen, wurde die Masse auf Thon gestrichen, dann in etwas Wasser gelöst und kurz mit Tierkohle aufgekocht. Aus dem Filtrat krystallisiert die Säure in ungleichseitig sechseckigen Blättchen oder in einseitig gesägten Nadeln aus. Schmelzpunkt 120°. Versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit nicht zu viel Kupferacetat, so scheidet sich das Kupfersalz allmählich in schönen, blauen, prismatischen Täfelchen aus, die sich beim Erhitzen in ein weissliches, amorphes Pulver verwandeln. In dieser Form wird das Salz sofort erhalten, wenn man die mit Kupferacetat versetzte Lösung zum Kochen erwärmt oder wenn man zur Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte Kupfernitrat zugibt.

Das aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz fällt amorph aus, ist aber in viel heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus in sechseckigen Blättchen, die oft in pfeilspitzenartigen Formen gruppiert sind.

I. 0,1558 g Substanz gaben 0,3638 g CO_2 und 0,1027 g H_2O.
II. 0,1587 g „ „ 0,3718 g CO_2 und 0,1048 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8O_2$:	Gefunden:	
C 64,29 %	I. 63,68 %	II. 63,89 %
H 7,14	I. 7,32	II. 7,33

Herr Professor Muthmann hatte die Güte, eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung vorzunehmen. Er teilte darüber folgendes mit:

Angewandte Substanz 0,4045 g.
Angewandter Äther 19,7 g.
Siedepunktserhöhung 0,348°.
M 127.

Versuche in der Zuckergruppe.

Glukonsäure und Galactonsäure wurden nach den Angaben Kiliani's dargestellt. Denselben ist nur hinzuzufügen, dass bei der Vertreibung des Broms ein Moment eintritt, indem die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos erscheint. Gleich darauf färbt sie sich wieder goldgelb. 12 g glukonsaures Calcium wurden mit Schwefelsäure versetzt, verdünnte Essigsäure (6 g Eisessig) auf dem Wasserbade erwärmt und in die Lösung ziemlich schnell 10 g Bleisuperoxyd eingetragen. Aus 10 g galactonsaurem Kadmium wurde das Kadmium mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung ebenso wie oben weiter behandelt (5 g Eisessig, 10 g Bleisuperoxyd). Die filtrierte Flüssigkeit wurde noch warm mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein teils flockiger, teils aus Nadelbüschen bestehender gelber Niederschlag ab. Das Filtrat hievon wurde nicht ganz bis zur Wasserbadtemperatur erwärmt. Beim Stehenlassen fallen neue Mengen der Verbindung aus. Diese Prozedur lässt sich 4—5 mal, eventuell unter neuer Zugabe von Phenylhydrazin, mit Erfolg wiederholen. Erwärmt man auf dem Wasserbad längere Zeit, so bildet sich statt der gelben Flocken eine braune Schmiere. Von verschiedenen versuchten Reinigungsmethoden gab folgende die konstantesten Resultate. Ein Teil der Verbindung wurde in 60 Teilen Eisessig gelöst, filtriert und die Lösung in 5 mal so viel Wasser gegossen, als Eisessig genommen war. Die Verbindung scheidet sich in gelben Flocken aus. Dies wurde ein- bis zweimal wiederholt, und dann noch aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Mengen schwankte zwischen 147—153°. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, heissem Benzol, viel kochendem Wasser. Aus Benzol krystallisiert sie in mikroskopisch feinen, kugeligen Nadelaggregaten; aus Wasser in schönen, gelben, feinen Nadeln. Die Analysen gaben keine brauchbaren Resultate. Dieselben stimmen schlecht auf ein Tetrosazon.

Berechnet:						
Triosazon	C	67,16 %	H	5,97 %	N	20,9 %
Tetrosazon	C	64,43	H	6,04	N	18,79
Pentosazon	C	62,19	H	6,09	N	17,09

Gefunden:					
	C	64,23 %	64,44 %	64,10 %	64,33 %
	H	6,7	6,87	6,81	6,88
	N	18,53	18,71	18,79	18,98

10 g Traubenzucker wurden mit verdünnter Essigsäure (5 g Eisessig) und 10 g Bleisuperoxyd in einer Porzellanschale kurze Zeit auf offener Flamme gekocht. Nach dem Erkalten wurde zu der filtrierten Flüssigkeit essigsaures Phenylhydrazin hinzugefügt. Es fällt sofort ein reichlicher, gelber Niederschlag aus. Traubenzucker selbst reagiert bekanntlich in der Kälte nicht mit Phenylhydrazin. Der Niederschlag wurde aus heissem Benzol umkrystallisiert. Ein Teil bleibt ungelöst; der aus dem Benzol auskrystallisierende Teil zeigt den Schmelzpunkt 157—158°, den Schmelzpunkt des Arabinosazons.

Isobutyraldehyd.

Zur Darstellung des Isobutyraldehyds wurden 5 g Oxyisovaleriansäure mit 10 g PbO_2 und 12 g H_2O in einem Fraktionierkolben erhitzt und das Destillat unter Eiskühlung aufgefangen. Nachdem beinahe keine Flüssigkeit mehr in dem Kölbchen war, wurden nochmals 15 g H_2O, 5 g PbO_2 und 5 g 20proz. Phosphorsäure zugegeben. Der Aldehyd geht in Form von auf dem Wasser schwimmenden Öltropfen über. Lässt man das Destillat einige Zeit in der Kältemischung stehen, so kann man den Aldehyd leicht von dem zu Eis erstarrten Wasser abgiessen. Ausbeute ca. 75 %. Zur Identifikation wurde die schön krystallisierende Natriumbisulfitverbindung mit der aus käuflichem Aldehyd erhaltenen verglichen und der Aldehyd in Isobuttersäure übergeführt.

Semicarbazon.

Das Semicarbazon des Isobutyraldehyds wird erhalten, wenn man 1 Teil Aldehyd mit einer Lösung von 2 Teilen salzsaurem Semicarbazid und 2 Teilen Natriumacetat versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und es krystallisiert sofort das Semicarbazon in glänzenden Blättchen aus. Schmelzpunkt 124°.

0,2128 g Substanz gaben bei 19° und 720 mm 64 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 32,55 %	32,71 %.